Postverlagsort Dresden

BAND 84 JULI 1938 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
AUG 3 1938
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Einladung zur XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Stuttgart 1

Krishnan, R. S. (Bangalore, Indien), Über die Dispersion der Depolarisation bei der Lichtstreuung in kolloiden Systemen (mit 10 Abb.) 2

Krishnan, R. S. (Bangalore, Indien), Eine Methode zum Nachweis molekularer Aggregation durch Lichtstreuung (mit 7 Abb.) 8

v. Buzágh, A., und **I. Zimmermann** (Budapest), Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, IX. Über den Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Lösungen (mit 6 Abb.) 16

Liesegang, R. Ed. (Frankfurt a. M.), Der isoelektrische Punkt von Mischungen von Gelatine mit Aminosäuren 24

Erbring, H., u. **H. Geinitz** (Leipzig), Über Zellulose-Neutralsalzlösungen (m. 11 Abb.) 25

Kanamaru, K., T. Takada und **K. Maeda** (Tokio), Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten. IV. Das ζ-Potential der Nitrozellulose (mit 5 Abb.) 42

Kanamaru, K., A. Shiratori und **T. Nakamura** (Tokio), Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate. VI. Über die hydrophilen Eigenschaften von Hydratzellulose, die Aluminiumsalze höherer organischer Säuren fixiert hat. [Über feuchtigkeitsechtes Cellophan, III.] (mit 8 Abb.) 50

Vester, C. F. (Delft), Die Rahmung des Hevea-Latex mittels Kolloiden (mit 12 Abb.) . . 63

Bugyi, B. (Budapest), Farbe und Fluoreszenz der Farbstoffe im kapillaranalytischen Bilde 74

Kanamaru, K., u. **Ju-yan Chao** (Tokio), Die Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Zellulose und deren Derivate (mit 2 Abb.) 85

Cheesman, D. F., und **A. King** (London), Zur Frage der Entmischung von Emulsionen 100

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Simon, W. (Wolhusen, Schweiz), Wissenschaftliche und technische Neuerungen in der Leim- und Gelatine-Industrie 101

Referate:

I. Grenzschichtforschung 108
II. Film- und Fadenforschung 108
III. Kolloidforschung 109
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 111
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 111
VI. Biochemie und Medizin 112
VII. Technische Kolloidforschung 114

Bücherbesprechungen 119

Patent-Teil:

Krczil, F. (Aussig), Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe (mit 3 Abb.) . 122

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Socher, H., Zur Patentlage auf dem Gebiet der photographischen Emulsionstechnik.

Kanamaru, K., Untersuchungen über den Mahlungsvorgang, I.

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.

Machu, W., Die Herstellung von entglänzten, künstlichen Gebilden aus Zellulose oder Zellulosederivaten.

Schuster, F., Brikettierung von Brennstoffen.

Kanamaru, K., A. Shiratori u. T. Nakamura, Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose VII.

Katsurai, T., und K. Yamasaki, Über die Entstehung ferromagnetischer Gele und einige verwandte Erscheinungen.

Neumann, K., und V. Costeanu, Quantitative Untersuchungen über rhythmische Fällungen.

de Bruyn, H., und S. A. Troelstra, Zur Methodik der Elektrodialyse.

de Bruyn, H., und J. Th. G. Overbeek, Über reine Silberjodidsole.

Kratky, O., Über den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen, V. Theorie der Netzstrukturen.

Lachs, H., J. Kronman und J. Wajs, Über die Heterogenität verschiedener Zellulosearten, II.

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, II. Ein wellenmechanisches Theorem der Turbulenz.

Skaupy, W., Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes.

Erbring, H., und H. Geinitz, Über die Aufschließung pflanzlicher Faserstoffe mit mehrwertigen Alkoholen.

Frimberger, F., und J. Rehme, Über ein räumliches Modell der Viskositätsfunktion disperser Systeme.

Krczil, F., F. Schätzler und E. Brixel, Über das Dampffesthaltungsvermögen aktiver Gele.

Pauli, Wo., und P. Szarvas, Zur Elektrochemie der Kongofarbsole.

Sata, N., und Y. Niwase, Über die „unregelmäßige Reihe" an Quecksilbersulfid-Solen. I.

Hermans, P. H., Bemerkung zum mizellaren Aufbau der Hydratzellulosegele.

Doss, K. S. G., Alterung der Oberflächen von Lösungen (3. Mitteilung): Aktivierte Anreicherung von gelösten Molekülen an der Oberfläche von Benzopurpurin-10 B-Lösungen.

Prosad, K., und B. N. Ghosh, Einige Untersuchungen über die Ausbreitung von Elektrolytlösungen auf Filterpapier (Teil II).

Hoffmann, K., Leitfähigkeitsanomalien (Feld und Frequenzeffekte) in molekular- und kolloiddispersen Lösungen.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kandilarow, G. G., Beitrag zur Kenntnis der Kohlenaktivierung mittels Chlorzink.

Bungenberg de Jong und Teunissen, Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte, II. Umladung mit Neutralsalzen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

5856-33

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

84. Band | Juli 1938 | Heft 1

Der Vorstand der **Kolloid-Gesellschaft** ladet die Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloidwissenschaft ein zur

XII. Hauptversammlung in Stuttgart

am 16. und 17. September 1938

also unmittelbar vor der

Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Stuttgart

Hauptthema:
Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme

Vorläufiges Programm:

Freitag und Sonnabend vormittags: Hauptvorträge.

Freitag und Sonnabend nachmittags: Einzelvorträge (Kolloid-Kolloquium).

Vorläufige Liste der Hauptvorträge.

(Reihenfolge wird noch bekanntgegeben.)

The Svedberg und Tiselius-Upsala: Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung, Diffusion und Elektrophorese für die Eiweißchemie.

H. G. Bungenberg de Jong-Leiden: Koazervation und ihre biologische Bedeutung.

W. J. Schmidt-Gießen: Polarisationsoptische Analyse eines Lipoid-Eiweiß-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen.

A. Frey-Wyssling-Zürich: Die Mizellarlehre, erläutert am Beispiel des Faserfeinbaus.

J. Spek-Heidelberg: Das p_H in der lebenden Zelle.

E. Wöhlisch-Würzburg: Die Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem.

K. Apitz-Berlin: Pathologische Physiologie der Blutgerinnung.

H. Bennhold-Hamburg: Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus.

F. Lynen-München: Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus.

W. Schulemann-Bonn: Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten.

B. Rajewsky-Frankfurt a. M.: Struktur des Blutes, elektrisch gesehen.

Vortragsanmeldungen für kurze Einzelvorträge, auch über nicht zum Hauptthema gehörige Fragen, an

Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2.

Über die Dispersion der Depolarisation bei der Lichtstreuung in kolloiden Systemen.[1])

Von R. S. Krishnan. (Eingegangen am 8. April 1938.)

(Aus der Abteilung für Physik des Indian Institutes of Science, Bangalore, Indien.)

1. Einleitung.

Die Erscheinung des Tyndall-Effekts, womit man die Streuung eines Lichtstrahls auf seinem Wege durch ein trübes Medium bezeichnet, ist den Kolloidforschern wohlbekannt. Die erste erfolgreiche Deutung dieses Effekts gab der verstorbene Lord Rayleigh[2]) auf Grund der elektromagnetischen Theorie des Lichts. Danach beugen kleine dielektrische Teilchen, die in Luft oder anderen transparenten Medien suspendiert sind, die kürzeren Wellenlängen stärker als die langen ab, wodurch das von ihnen hervorgerufene Streulicht eine blaue Farbe erhält. Weiterhin zeigt die Theorie, daß das senkrecht zum Strahle abgebeugte Licht in solchen Fällen vollkommen polarisiert ist, bei denen die Teilchen kugelförmige Gestalt und isotrope Struktur haben. In einer späteren Veröffentlichung wies Rayleigh[3]) darauf hin, daß bei Teilchen beliebiger Gestalt und Struktur, die regellos verteilt sind, das seitlich gestreute Licht nicht vollständig polarisiert ist, selbst wenn der einfallende Strahl schon linear polarisiert war. Rayleigh[4]) dehnte seine Theorie schließlich auch auf den Fall großer kugelförmiger Teilchen aus und zeigte, daß diese das Licht unsymmetrisch zerstreuen; d. h. die Streuung ist in der Einfallsrichtung des Strahls stärker als nach rückwärts zu. Das Problem wurde von G. Mie[4]) in seiner bekannten Veröffentlichung weiter ausgearbeitet, in welcher er die Formeln für die Beugung und Absorption des Lichts in kolloiden Lösungen entwickelte, welche kugelförmige leitende Teilchen suspendiert enthalten. Gans[6]) untersuchte die Streuung des Lichts durch ellipsoidische, leitende Teilchen, deren Dimensionen klein gegenüber den Lichtwellenlängen sind. Trotz alledem muß bemerkt werden, daß die Theorien von Rayleigh, Mie und Gans nicht vollkommen mit dem optischen Verhalten wirklicher Kolloide übereinstimmen, zumal im Hinblick auf die für das Tyndall-Licht charakteristischen Polarisationserscheinungen[7]).

Das einfallende Licht ist nicht polarisiert: Wenn ein Strahl polarisierten Lichts horizontal durch eine kolloide Lösung fällt, zeigt die Beobachtung durch ein Nikol, daß das senkrecht zum einfallenden Strahl horizontal abgebeugte Licht im allgemeinen nicht vollkommen polarisiert ist. Bei der Prüfung durch ein Doppelbildprisma, dessen Hauptebene vertikal steht, findet man meistens, daß die vertikale Komponente des abgebeugten Lichts heller als die horizontale ist, vorausgesetzt, daß die Teilchen nicht zu groß sind. Das Verhältnis ϱ_u der Intensität der schwächeren (horizontalen) Komponente zu der stärkeren (vertikalen) ist ein Maß für die Unvollständigkeit der Polarisation des gestreuten Lichts. Rayleigh's Theorie[8]) sagt nun, daß bei kolloiden Teilchen von genügender Kleinheit diese unvollständige Polarisation allein auf die Anisotropie der Gestalt oder Struktur der Teilchen zurückzuführen sei, und deshalb sei der Wert von ϱ_u ein Maß für die optische Anisotropie der beugenden Teilchen. Mie's Theorie hingegen besagt, daß selbst bei sphärischen isotropen Teilchen von genügender Größe die Polarisation unvollständig bleiben muß, da die endliche Größe der Teilchen gegenüber den Lichtwellen nicht als klein gelten kann. In solchen Fällen ist dann ϱ_u ein Maß für die Größe der streuenden Teilchen. In der Praxis muß man sich oft mit Kolloiden befassen, deren Teilchen von den beiden oben erwähnten Idealfällen abweichen. Deswegen kann man sagen: Der Grad der Unvollständigkeit der Polarisation ϱ_u in einem wirklichen Kolloid ist von zwei Ursachen abhängig, nämlich: 1. Die streuenden Teilchen haben eine endliche Größe, die nicht klein ist gegenüber der Lichtwellenlänge, und 2. die Teilchen sind anisometrisch von Gestalt oder anisotrop von Struktur oder beides zugleich. Deshalb ist auch der Wert von ϱ_u allein noch nicht sehr bezeichnend. Um nun die Wirkung der endlichen Größe und der Anisotropie zu trennen, müßte der Zustand des abgebeugten Lichts gemessen werden, wenn der einfallende Strahl schon

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. **41**, 107, 274, 447 (1871); **44**, 28 (1897); **47**, 375 (1899).

[3]) Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. **35**, 375 (1918).

[4]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc., Ser. A **84**, 25 (1911).

[5]) G. Mie, Ann. Physik **25**, 377 (1908).

[6]) R. Gans, Ann. Physik **37**, 881 (1912); **47**, 270 (1915); **62**, 335 (1920).

[7]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **1**, 211 und 717 (1934); D. S. Subbaramaiya, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **1**, 710 (1934).

[8]) Siehe Zitat Anmerk. 3.

polarisiert ist. Dieser kann dabei in jeder Ebene polarisiert sein; aber aus Gründen der Einfachheit wollen wir die beiden Fälle betrachten, in denen das eine Mal die Schwingungsebene des einfallenden Lichtstrahls senkrecht und das andere Mal waagerecht liegt.

Die Schwingungsebene des einfallenden polarisierten Lichtstrahls liegt senkrecht: Wenn der horizontal eintretende Lichtstrahl senkrecht polarisiert ist, würde das Tyndall-Licht in der Horizontalen, quer zum Strahlengang beobachtet, Depolarisation zeigen. Beobachtungen durch ein Doppelbildprisma würden ergeben, daß die vertikale Komponente deutlich heller als die horizontale ist. Der Depolarisationsfaktor ϱ_v ist gegeben als das Verhältnis der Intensität der waagerechten Komponente des gestreuten Lichts zu der senkrechten. Im Falle kugelförmiger isotroper Teilchen verschwindet die waagerechte Komponente und ϱ_v wird gleich Null. Daraus folgt, daß diese ihren Ursprung der Anisotropie der Teilchen verdankt und weiterhin, daß der endliche Wert von ϱ_v auf Abweichung von der Kugelgestalt oder auf optische Anisotropie der beugenden Teilchen deutet.

Die Schwingungsebene des einfallenden polarisierten Lichtstrahls liegt waagerecht: Auch in diesem Falle würde das abgebeugte Licht bei Beobachtung in der horizontalen Querrichtung depolarisiert sein, wobei diesmal die horizontale Komponente heller erschiene. Der Depolarisationsfaktor ϱ_h stellt das Verhältnis der Lichtstärken der senkrechten Komponente zur waagerechten dar. Es ist einleuchtend, daß sein Zahlenwert für kugelförmige, isotrope Teilchen gleich Null ist, während er für kleine, nicht kugelförmige und anisotrope Teilchen gleich eins wird. Ein Zahlenwert von ϱ_h, der kleiner ist als eins, würde also ohne weiteres besagen, daß die Teilchen weder klein gegenüber Lichtwellenlänge, noch isotrop in Gestalt oder Struktur sind. In dem Gebiet, das nahe bei eins liegt, wird ϱ_h ein sehr empfindlicher Indikator für die Teilchengröße sein, während er nach Null hin sehr gut die Anisotropie anzeigen würde. In jedem einzelnen Falle würde der Wert von ϱ_h durch den Einfluß von Größe und Anisotropie zusammen bestimmt sein und zusätzliche Angaben liefern zur Ergänzung der allgemeinen Schlußfolgerungen aus dem Vergleich von ϱ_u und ϱ_v.

2. Das Reziprozitäts-Theorem in der Kolloid-Optik.

Wenn keine einfache Beziehung existiert, die die drei Größen ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h verknüpft, muß man sie alle einzeln messen, um Größe, Gestalt und Struktur der Kolloidteilchen zu bestimmen. Eine Vereinfachung des experimentellen Vorgangs bei der Bestimmung dieser drei Größen ist möglich durch Anwendung des allgemeinen Reziprozitätsprinzips auf die Kolloidoptik. In Verfolgung dieser Überlegungen ist der Verfasser zur Ableitung eines Ausdrucks gekommen, der ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h verknüpft. Dies ist bereits im einzelnen in einer Reihe von Veröffentlichungen in den Proc. Ind. Acad. Sci.[9]) mitgeteilt worden.

Das Reziprozitäts-Theorem in der Kolloidoptik möge einfach wie folgt formuliert werden:

$$H_v = V_h. \qquad (1)$$

In dieser Beziehung bezeichnet H_v die Intensität des seitlich abgebeugten Lichts — Beobachtung senkrecht zu der Einfallsrichtung des Strahls durch ein Nikol, dessen Schwingungsebene waagerecht steht —, wenn der in das Kolloid eintretende Strahl senkrecht polarisiert ist. Dabei ist Voraussetzung, daß Lichtstrahl und Beobachtungsrichtung (die einen Winkel von 90° miteinander bilden) in derselben horizontalen Ebene liegen. V_h bezeichnet die Intensität des abgebeugten Lichts, beobachtet durch ein Nikol, dessen Schwingungsebene senkrecht steht, während der eintretende Strahl waagerecht polarisiert ist. Die so definierten Größen H_v und V_h sind reziprok miteinander verknüpft, folglich sollten sie nach Rayleigh's „Reziprozitätsprinzip" einander gleich sein[10]). In der praktischen Versuchsanordnung, die vom Verfasser zum Beweise der Gleichheit von H_v und V_h entwickelt wurde[11]), finden zwei Doppelbildprismen an Stelle der beiden Nikols Verwendung. Das eine wurde in den Weg des einfallenden Lichtstrahls gestellt, das andere in den des abgebeugten Lichtes. Bei entsprechender Anordnung der beiden Prismen werden vier Bilder vom Gang des Lichtstrahls sichtbar, die den Komponenten V_v, H_v, V_h und H_h entsprechen. Von diesen wurden H_v und V_h bereits oben definiert, während V_v die vertikal polarisierte Komponente des Streulichts — entstanden durch die vertikale Schwingung des einfallenden Lichtstrahls — und H_h die horizontale polarisierte Komponente des abgebeugten Lichts, hervorgerufen durch den horizontalen Anteil des einfallenden Lichtstrahls darstellt. Die Figuren 1, 2, 3 und 4 zeigen typische Aufnahmen der vier

[9]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **1**, 782 (1935); **7**, 21 und 91 (1938).

[10]) Die theoretische Ableitung und die experimentelle Durchführung der Beziehung (1) finden sich ausführlich in der Veröffentlichung in den Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **7**, 21 (1938).

[11]) R. S. Krishnan, loc. cit.

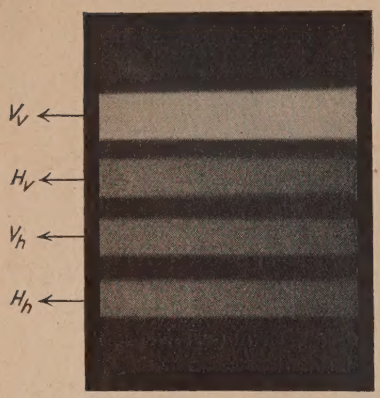


Fig. 1. Rotes Goldsol.

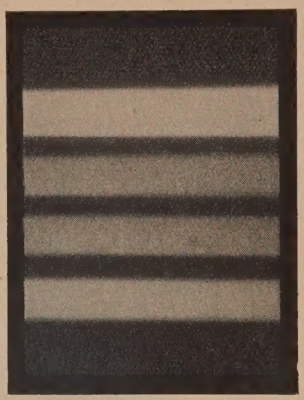


Fig. 2. Silbersol nach Bredig.

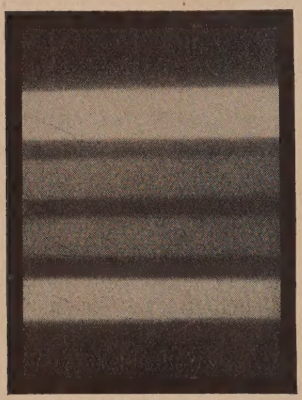


Fig. 3. Graphitsol.

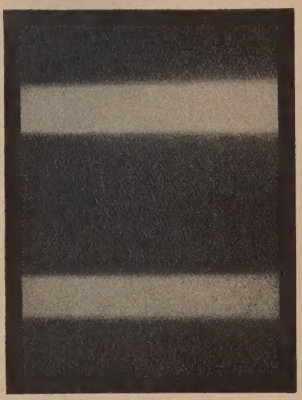


Fig. 4. Rizinusölemulsion.

Komponenten. Es wird allgemein gefunden, daß die beiden mittleren Komponenten H_v und V_h immer gleich unabhängig von Größe, Gestalt und Struktur der Kolloidteilchen sind, vorausgesetzt, daß diese regellos in der Beobachtungsebene verteilt sind.

In den oben abgebildeten Aufnahmen sind die Depolarisationsfaktoren ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h gegeben durch

$$\varrho_u = \frac{H_v + H_h}{V_v + V_h}; \varrho_v = \frac{H_v}{V_v}; \varrho_h = \frac{V_h}{H_h}. \qquad (2)$$

Wenn wir nun in (2) die Beziehung $H_v = V_h$ einführen, erhalten wir den Ausdruck:

$$\varrho_u = \frac{\left(1 + \frac{1}{\varrho_h}\right)}{\left(1 + \frac{1}{\varrho_v}\right)}. \text{ [12]} \qquad (3)$$

Diese Beziehnung hat sich experimentell in einer großen Anzahl von Fällen bestätigen lassen und auch gute Unabhängigkeit gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Strahls gezeigt, obwohl die Zahlenwerte von ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h merklich von der Wellenlänge abhängen. Im Falle kleiner Teilchen, für die ϱ_h gleich eins sein wird, vereinfacht sich die Gleichung (3) zu der bekannten Beziehung (Form):

$$\varrho_u = \frac{2\varrho_v}{(1 + \varrho_v)}. \qquad (4)$$

3. Dispersion der Depolarisation.

Die oben angeführten Gleichungen (2) drücken ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h als Funktionen der vier Größen V_v, H_v, V_h und H_h aus. Die Größe dieser Ausdrücke ist nicht nur bestimmt durch Größe, Gestalt und Struktur der Kolloidteilchen, sondern auch durch die Wellenlänge des einfallenden Strahls. Wenn die Gesetzmäßigkeit der Änderung mit der Wellenlänge für diese verschiedenen Komponenten verschieden ist, sollten die Depolarisationsfaktoren, die ja als Quotienten dieser Größen gegeben sind, eine entsprechende Dispersion zeigen. Es ist nun bekannt, daß im Falle kleiner Teilchen ohne spezifische Absorption die Intensitäten von V_v, H_v, V_h und H_h sich nach λ^{-4} ändern; folglich zeigen die Depolarisationsfaktoren auch keine merkliche Dispersion. Bei großen Kolloidteilchen und solchen mit spezifischer Absorption ist die gesetzmäßige Veränderlichkeit der Komponenten mit der Wellenlänge sehr viel komplizierter. Sie ist bestimmt durch das Verhältnis der Teilchengröße zur Wellenlänge des angewandten Lichts, wie auch durch die Art der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Teilchensubstanz von der Wellenlänge. Tatsächlich ist es so, daß die Veränderlichkeit mit λ für die einzelnen Komponenten nicht gleich ist. Infolgedessen zeigen ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h merkliche Dispersion je nach der Wellenlänge.

Lange[13]) hat in einigen kolloiden Lösungen den Depolarisationsfaktor ϱ_u über einen Wellenbereich von 4250 Å bis zu 7000 Å sorgfältig untersucht. Wie schon in der Einleitung dar-

[12]) Es hat sich erwiesen, daß die Beziehungen (1), (2) und (3) auch für schräge Beugungsrichtungen in der Horizontalebene des Streulichts gelten.

[13]) B. Lange, Z. physik. Chem., Abt. A 132, 1 und 27 (1928).

gelegt wurde, kann selbstverständlich eine Messung von ϱ_u allein nicht zu eindeutigen Schlußfolgerungen in bezug auf Größe und Gestalt der streuenden Teilchen führen, zumal wenn sie nicht klein sind gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Um möglichste Klarheit über die verschiedenen Eigenschaften der Kolloidpartikeln zu schaffen, hat der Verfasser[14]) an einer großen Zahl von typischen kolloiden Lösungen systematische Untersuchungen über die drei Depolarisationsfaktoren ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h und ihre Änderung mit der Wellenlänge durchgeführt. Die Wichtigkeit einer solchen Arbeit leuchtet ein, da sie sich ja nicht nur auf Größe und Gestalt der Teilchen beschränkt, sondern auch auf andere Erscheinungen, wie magnetische, elektrische und Strömungsdoppelbrechung und deren Dispersion mit der Wellenlänge erstreckt, wie sie die kolloiden Lösungen zeigen.

Untersuchungsmethode.

Die vom Verfasser zur Messung der Depolarisationsdispersion verwandte Apparatur zeigt Fig. 5.

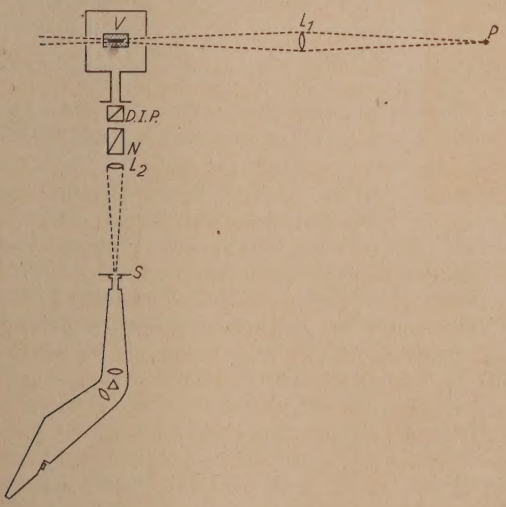


Fig. 5

Das Prinzip der Methode ist das gleiche wie bei der bekannten Cornu-Methode zur Messung teilweise polarisierten Lichts, die für gestreutes Licht sehr häufig Anwendung findet, nur mit dem Unterschied, daß das abgebeugte Licht, nachdem es das Doppelbildprisma und das Nikol passiert hat, nicht visuell, sondern spektroskopisch untersucht wird. Eine Quecksilberbogen-Punktlichtlampe mit Quarzkolben dient als Lichtquelle für den Bereich bis zu 5000 Å, für das Gebiet über 5000 Å wird eine 500kerzige Wolfram-Punktlichtlampe verwandt. Die beiden Bilder, die der vertikalen und der horizontalen Komponente des seitlich abgebeugten Lichts entsprechen, werden übereinander auf den Spalt des Spektrographen eingestellt und sorgfältig voneinander getrennt. Eine Reihe von photographischen Aufnahmen wird für einige Orientierungen des Nikols gemacht, aus denen für verschiedene Wellenlängen die Stellung des Nikols hervorgeht, bei der die beiden Komponenten gleiche Intensität zeigen und aus denen die Depolarisationsfaktoren für verschiedene Wellenlängen berechnet werden können.

Die hauptsächlichste Fehlerquelle bei Depolarisationsmessungen ist die Fluoreszenz. Das Auftreten dieser Erscheinung erhöht nicht nur die Werte von ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h, sondern verursacht auch noch eine falsche Dispersion (mit der Wellenlänge). Durch Verwendung monochromatischen Lichts als Strahlenquelle und Hinzuziehung des Spektroskops (s. Fig. 5) bei der Messung der Depolarisationsfaktoren kann die Fluoreszenz, wenn sie überhaupt auftritt, als Fehlerquelle ausgeschaltet werden.

Aus einer vergleichenden Untersuchung der Dispersion von ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h in zahlreichen Fällen ist gefolgert worden, daß die beobachtete Dispersion auf eine der folgenden Ursachen zurückgeführt werden kann, nämlich: 1. die Größe der Teilchen, die nicht klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichts ist, 2. deren Gestalt und Struktur und endlich 3. das Auftreten charakteristischer Absorptionsbanden. Wir werden nun auf jeden einzelnen Grund genauer zu sprechen kommen.

1. Größe der Teilchen:

Die Zahlenwerte der Depolarisationsfaktoren ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h sind nicht nur von der tatsächlichen Teilchengröße abhängig, sondern auch von der relativen Größe, d. h. dem Verhältnis der Größe zur Wellenlänge des einfallenden Strahls, — mit anderen Worten: Die Faktoren sind Funktionen von πa. Darin ist a der durchschnittliche Durchmesser der Teilchen und λ die Wellenlänge des angewandten Lichts. Wenn die Teilchen im Vergleich mit der Lichtwellenlänge im sichtbaren Bereich sehr klein sind, wird das Verhältnis $\frac{\pi a}{\lambda}$ durch eine Änderung des Wertes von λ fast gar

[14]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) 5, 94, 305, 407, 499 und 551 (1935).

nicht beeinflußt, und damit bleiben auch ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h unverändert. Wenn dagegen $\frac{\pi a}{\lambda}$ von derselben Größenordnung wie λ ist, wird der Wert von $\frac{\pi a}{\lambda}$ schon bei geringen Änderungen von λ erheblich variieren. Ist z. B. πa gleich 4000 Å, dann wird für $\lambda = 3000$ Å $\frac{\pi a}{\lambda}$ größer als eins, während für jeden Wert von λ, der über 4000 Å liegt, der Bruch kleiner als eins wird. In solchen Fällen würden ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h merklichen Gang mit der Wellenlänge zeigen. Eine Zunahme des Wertes von $\frac{\pi a}{\lambda}$ entspricht einer Zunahme des Zahlenwertes von ϱ_u und einer Abnahme von ϱ_h. Das liegt daran, daß die Komponente H_h (siehe Fig. 1 bis 4) schneller wächst als V_v für eine bestimmte Zunahme von $\frac{\pi a}{\lambda}$, die entweder durch ein tatsächliches Anwachsen der Teilchengröße oder eine Abnahme der Lichtwellenlänge verursacht sein kann. Man darf also daraus schließen: Die lediglich durch die endliche Größe der Partikeln hervorgerufene Dispersion mit der Wellenlänge zeigt als Charakteristikum ein Anwachsen von ϱ_u und Abnahme von ϱ_h mit der Abnahme der Wellenlänge. Diese Tatsache ist in Fig. 6 sehr schön zu sehen.

Tellursol hat keine spezifische Absorption im sichtbaren oder nahen ultravioletten Gebiet. Seine Teilchen sind fast kugelförmig. Die Dispersion von ϱ_u und ϱ_h, bei diesem Sol ist sehr merklich und hat ihre Ursache nur darin, daß die Partikel endliche Dimensionen in der Größenordnung der Lichtwellenlänge besitzen. Im Falle kolloider Teilchen ohne spezifische Absorption ist jede so beobachtete Dispersion ein Maß für die Teilchengröße.

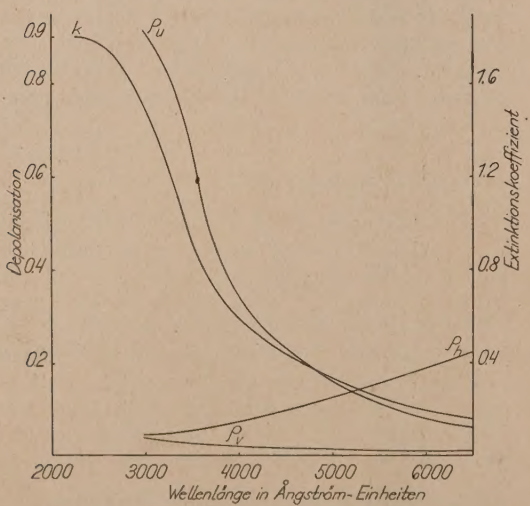


Fig. 6. Extinktionskoeffizient und Dispersion der Depolarisation bei Tellursol.

2. Gestalt und Struktur der Teilchen:

Gestalt und Struktur der Teilchen können von sich aus keine Dispersion erzeugen. Das geht schon daraus hervor, daß bei kleinen anisotropen Partikeln die Depolarisationsfaktoren — mit Ausnahme des Gebietes der spezifischen Absorption unabhängig von der Wellenlänge des einfallenden Strahls sind. Beim Vorliegen großer, nicht kugelförmiger Teilchen anderseits hat die Gestalt großen Einfluß auf die Änderung der Dispersion, die durch die endliche Größe zustandekommt. Das rührt daher, daß bei kugelförmigen Teilchen $\frac{\pi a}{\lambda}$ in jeder Richtung gleich ist, während für nichtkugelige dieser Wert nach den drei Hauptachsen der Partikeln verschiedene Größe hat. Wenn bei Solen, wie Vanadiumpentoxyd-, Stearinsäuresol usw., die ja bekanntlich stäbchenförmige Teilchen enthalten, $\frac{\pi a}{\lambda}$ in Richtung der längeren Achse in der Größenordnung von eins liegt, muß der Ausdruck in Richtung der kürzeren viel kleiner sein als eins. Die Folge ist, daß die Dispersion von ϱ_u in solchen Solen nicht so ausgeprägt sein wird wie beim Vorliegen kugelförmiger Teilchen. Man hat gefunden, daß ϱ_v nach kleineren Wellenlängen hin anwächst, und zwar bei stäbchenförmigen Partikeln. Eine Abnahme des Wertes findet man meist bei scheibenförmigen Teilchen (s. Fig. 7).

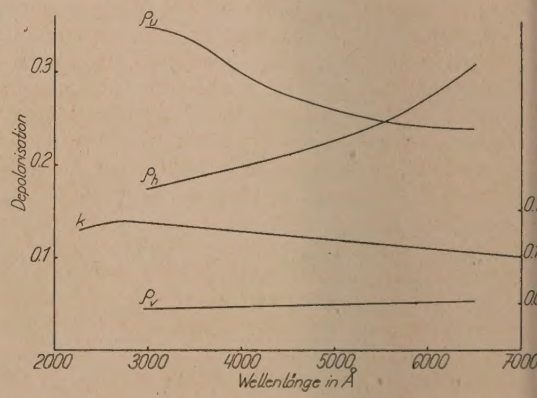


Fig. 7. Extinktionskoeffizient und Dispersion der Depolarisation bei Graphitsol.

3. Charakteristische Absorption:

Es ist bekannt, daß bei solchen Systemen, wie Gold-, Silber- und Farbstoffsolen usw., die charakteristische Absorption zeigen, die Dispersion des Brechungsindex nicht gerade regelmäßig ist, sondern vielmehr im Gebiete der Absorption ein abnormes Anwachsen auftritt. Dieses ungewöhnliche Verhalten der optischen Eigenschaften verursacht ein Anwachsen in der Gesamtintensität der Streuung sowie Zunahme der scheinbaren optischen Anisotropie der Teilchen im Gebiet der Absorption. Als Folge davon zeigen ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h erhöhte Werte. Also sollten bei Gold- und Silbersolen, kolloiden Farbstoffen und anderen solchen Systemen, die charakteristische Absorption zeigen, die Depolarisationsfaktoren in derselben Weise variieren wie ihre Extinktionskoeffizienten. Dies wurde auch tatsächlich beobachtet (s. Fig. 8, 9 und 10).

ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h erreichen ihre Maximalwerte in der Nähe des Gebiets der charakteristischen Absorption und nehmen kleinere Werte an, je weiter wir uns aus dieser Region entfernen. Die Kurven dieser drei Größen sind im gleichen Sinn unsymmetrisch in bezug auf ihre Maxima wie die Absorptionskurven. Man hat gefunden, daß die bei diesen Solen beobachtete Dispersion der Depolarisation der von ihnen gezeigten Dispersion der magnetischen, elektrischen und Strömungsdoppelbrechung ähnelt.

4. Schlußfolgerungen.

Aus dem oben Gesagten geht wohl zur Genüge hervor, daß ein vergleichendes Studium der Absorption und Depolarisation des gestreuten Lichtes von beachtlicher Bedeutung für die Bestimmung des Dispersionszustandes der Teilchen in jedem kolloiden System ist. Aus einer solchen, bis ins Einzelne gehenden Untersuchung an einer großen Zahl kolloider Lösungen konnten wichtige Schlußfolgerungen im Hinblick auf Größe, Gestalt und Struktur der in ihnen enthaltenen Teilchen gezogen werden. Hierbei kann der Verfasser auf die von ihm in den Proceedings of the Indian Academy of Science veröffentlichten Originalarbeiten verweisen. Es kann mit Sicherheit gesagt werden, daß eine Ausdehnung der Messung der Depolarisationsdispersion auf eine größere Anzahl von Solen und Gelen verschiedener Herkunft, von unterkühlten Flüssigkeiten, amorphen Substanzen wie Glas, von Flüssigkeitsgemischen in der Nähe ihrer kritischen Lösungstemperaturen, von reinen Flüssigkeiten in der Nähe ihrer kritischen Punkte usw. einen ganz erheblichen Beitrag zum klaren Verständnis der Natur dieser wichtigen und inter-

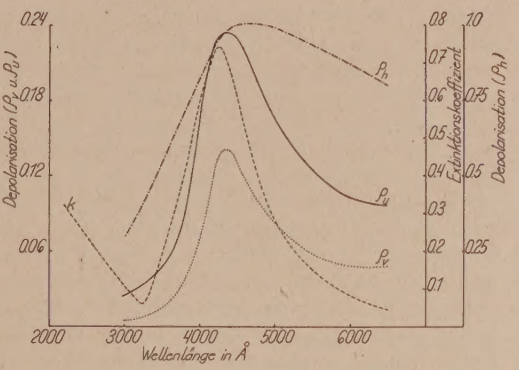


Fig. 8. Extinktionskoeffizient und Dispersion der Depolarisation bei Silbersol.

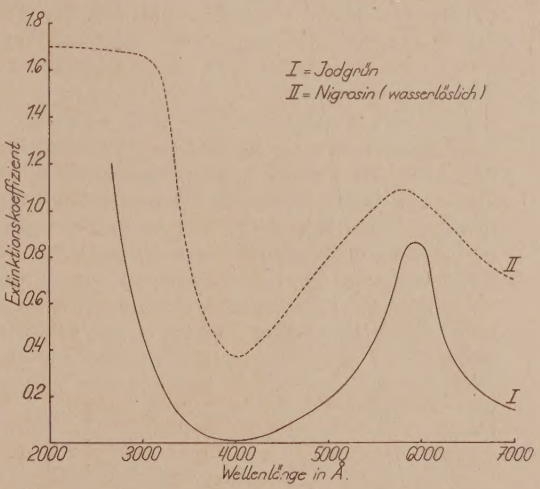


Fig. 9. Extinktionskoeffizient von Jodgrün I. und wasserlöslichem Nigrosin II.

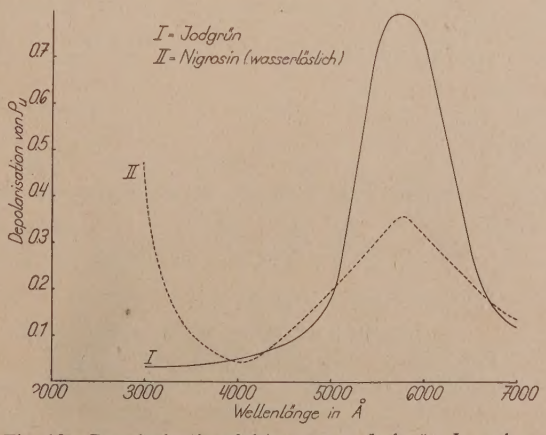


Fig. 10. Depolarisationsfaktor u von Jodgrün I. und wasserlöslichem Nigrosin II.

essanten Systeme liefern würde. Vom Verfasser selbst wurden schon Flüssigkeitsgemische nahe der kritischen Lösungstemperatur gemessen und sehr beachtliche Ergebnisse erzielt[15]). Nach derselben Methode untersuchte K. Subbaramaih[16]) das Verhalten von Eiweißlösungen in der Nähe des isoelektrischen Punktes, wie auch die Sol—Gel-Umwandung von Kieselsäuresol. Die Untersuchung des Tyndall-Effektes mit Hilfe von polarisiertem Licht wurde von S. D. Gehman und J. Field[17]) erfolgreich auf Gummilösungen angewandt, und man ist jetzt zu wichtigen Schlußfolgerungen über Gestalt und Größe der in der Lösung vorhandenen Gummimizellen gekommen. Der zeitliche Verlauf der Flockung in kolloiden Systemen beim Zusatz von Elektrolyten ist von V. Joga Rao[18]) nach derselben Methode untersucht worden.

5. Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Unvollständigkeit der Polarisation, die sogenannte Depolarisation des Tyndall-Lichts, in Kolloiden sich im allgemeinen durch die Größen ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h ausdrücken läßt. Darin bedeutet ϱ das Verhältnis der Intensität der schwächeren Komponente der Polarisation zu der der stärkeren im seitlich — um 90° — abgebeugten Licht. Die Zeichen u, v und h beziehen sich auf die drei Fälle, wenn der einfallende Strahl entweder unpolarisiert, vertikal oder horizontal polarisiert ist. Um Größe, Gestalt und Struktur der kolloiden Teilchen bestimmen zu können, muß man eine vergleichende Untersuchung der drei Größen ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h anstellen. Der Wert von ϱ_v allein zeigt Anisotropie in Gestalt oder Bau der Teilchen an, während ϱ_h auf deren Größe schließen läßt. Es wurde dargelegt, daß ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h durch die folgende einfache Beziehung miteinander verknüpft sind:

$$\varrho_u = \frac{\left(1+\frac{1}{\varrho_h}\right)}{\left(1+\frac{1}{\varrho_v}\right)}.$$

Diese gilt für jedes Kolloid für Licht von jeder Wellenlänge, vorausgesetzt, daß die Partikeln regellos verteilt sind.

In dem allgemeinsten Falle großer, nicht kugelförmiger Teilchen zeigen ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h ausgeprägte Änderungen mit der Wellenlänge des einfallenden Strahls. Weiter wird eine experimentelle Methode zur Messung dieser Depolarisationsdispersion beschrieben. Bei jeder kolloiden Lösung kann die Dispersion der Depolarisation auf eine der folgenden drei Ursachen zurückgeführt werden: 1. Die Größe der Teilchen ist nicht klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichts. 2. auf Größe und Struktur der Teilchen, und 3. auf die optischen Eigenschaften der Partikeln, d. h. auf die Existenz einer Absorptionsbande. Die charakteristischen Züge der Dispersion, die sich aus jeder der drei Ursachen ergeben, werden beschrieben. Beispiele zur Illustration der in den drei oben erwähnten Fällen beobachteten Erscheinungen werden gegeben.

* * *

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Professor C. V. Raman für die wertvolle Hilfe und Anleitung seinen Dank abstatten, wie auch dafür, daß er die notwendigen Hilfsmittel zur Durchführung dieser Untersuchung zur Verfügung stellte.

[15]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **1**, 915 (1935); **2**, 221 (1935); **5**, 577 (1937).
[16]) K. Subbaramaih, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **5**, 128 (1937).
[17]) S. D. Gehman und I. Field, Ind. Engng. Chem. **29**, 793 (1937).
[18]) V. Joga Rao, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **5**, 110 (1937).

Eine Methode zum Nachweis molekularer Aggregation durch Lichtstreuung.

*Von R. S. Krishnan**). (Eingegangen am 25. April 1938.)
(Aus der Abteilung für Physik des Indian Instituts of Science, Bangalore, Indien.)

1. Einleitung.

Wenn ein Lichtstrahl ein flüssiges Medium durchläuft, wird bekanntlich sein Licht an den Molekülen der Flüssigkeit nach allen Seiten abgebeugt. Dieser Vorgang der Streuung oder Abbeugung des Lichts in Flüssigkeiten wurde zuerst auf der Basis der von Smoluchowski[1]) und Einstein[2]) entwickelten Schwingungstheorie gedeutet. Die Grundidee von Einstein's An-

*) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[1]) M. Smoluchowski, Ann. Physik **25**, 219 (1908).
[2]) A. Einstein, Ann. Physik **33**, 1295 (1910).

schauung ist die Behandlung der Flüssigkeit als ein Kontinuum, das lokalen Dichteschwankungen unterworfen ist, die aus thermodynamischen Überlegungen gefordert werden müssen. Wenn ein Lichtstrahl, der aus verschiedenfarbigem Licht zusammengesetzt ist, auf ein solches Medium fällt, würden nach der erwähnten Theorie die kleineren Wellenlängen stärker als die großen gestreut werden und das Streulicht sollte senkrecht zur Einfallsrichtung des Strahls vollkommen polarisiert sein, auch wenn das eintretende Licht nicht polarisiert war. Dabei soll der elektrische Vektor senkrecht auf der Ebene stehen, in welcher der einfallende und der abgebeugte Strahl liegt. Man kann beobachten, daß bei Verwendung von weißem Licht der abgebeugte Anteil bläulich erscheint und im allgemeinen nur teilweise polarisiert ist. Um diese Unvollständigkeit der Polarisation (des abgebeugten Lichts) zu erklären, änderten Raman und seine Mitarbeiter[3] [4]) die Theorie dahin ab, daß sie annahmen, daß die gesamte Streuung sich aus zwei Komponenten zusammensetzt, und zwar erstens aus der „Dichte-Streuung", die von den Dichteschwankungen in der Flüssigkeit herrührt — und zweitens aus der „Orientierungs-Streuung", die durch die Anisotropie und verschiedene Orientierung der Moleküle verursacht wird. Damit ließ sich die beobachtete Erscheinung befriedigend deuten. Während die Dichte-Streuung vollkommen polarisiert ist, trifft dies für den Anteil der Anisotropie nicht zu. Das Überwiegen der einen oder anderen Komponente bestimmt in den einzelnen Fällen die Größe der beobachteten unvollkommenen Polarisation.

Auch bei der Untersuchung eines Gemischs zweier Flüssigkeiten erweist sich das seitlich abgebeugte Licht als unvollkommen polarisiert. In diesem Falle kann das Auftreten der Lichtstreuung, wie Raman und Ramanathan[4]) zeigten, auf drei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden; und zwar sind das erstens spontane örtliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Gemischs („Zusammensetzungs"-Streuung), zweitens lokale Dichteschwankungen (Dichte-Streuung) und drittens Anisotropie und veränderliche Orientierung der einzelnen Molekeln (Anisotropie-Streuung). Das abgebeugte Licht, das auf die beiden ersten Ursachen zurückgeht, ist polarisiert, während die Anisotropie-Streuung unpolarisiert und somit allein für die beobachtete Unvollkommenheit der Polarisation verantwortlich zu machen ist, die das im rechten Winkel abgebeugte Licht unter gewöhnlichen Umständen zeigt. Die „Zusammensetzungs"-Streuung ist von den Änderungen des Brechungsindex und des Partialdruckes abhängig, die durch wechselnde Zusammensetzung des Gemischs bedingt sind. Die Dichte-Streuung wiederum hängt von Brechungsindex und Kompressibilität der Mischung ab, während die Anisotropie-Streuung proportional der Zahl der vorhandenen Molekeln ist. Bei der Annäherung an die kritische Lösungstemperatur des Flüssigkeiten-Gemischs ändern sich die Partialdampfdrucke sehr wenig mit der Zusammensetzung des Systems; die „Zusammensetzungs"-Streuung erreicht hohe Werte und das Gemisch zeigt nur eine sehr deutliche Trübung oder bläuliche Opaleszenz. Die Dichte- wie auch die Anisotropie-Streuung werden nicht merklich verändert. Phenol und Wasser z. B. sind in jedem Verhältnis miteinander mischbar und bilden für Temperaturen über 69° C eine einzige Phase. Wenn nun ein homogenes Gemisch mit 34 Proz. Phenol vorsichtig abgekühlt wird, tritt in der ganzen Masse Opaleszenz auf, und zwar bei einer Temperatur, die sehr dicht über dem Punkte liegt, bei dem eine Trennung in zwei Schichten erfolgt. Diese Eigenschaft beschränkt mischbarer Flüssigkeiten ist eine sehr allgemeine Erscheinung, die zahlreiche binäre und ternäre Flüssigkeitsgemische zeigen. Sie ist sowohl an den oberen als auch an den unteren Mischungspunkten beobachtet worden.

Die Opaleszenzerscheinung in Flüssigkeitsgemischen ist von zahlreichen Forschern experimentell untersucht worden[5]). Dabei wurde beobachtet, daß die Opaleszenz binärer Flüssigkeitsgemische in der Nähe des kritischen Punkts die gleichen optischen Charakteristika zeigt wie die Opaleszenz reiner Flüssigkeiten. Die Stärke dieser Erscheinung und die Polarisation des Opaleszenzlichts sind offensichtlich Funktionen von Temperatur und Zusammensetzung: Die Intensität des gestreuten Lichtes ist bei der kritischen Temperatur T_C*) am größten und nimmt sehr stark ab, wenn die Temperatur in der einen oder der anderen Richtung verändert wird. Weiterhin stellte sich heraus, daß nahe T_C die Intensität der Streuung proportional λ^{-n} verläuft,

[3]) C. V. Raman, Molecular Diffusion of Light (Calcutta 1922).

[4]) C. V. Raman und Seshagiri Rao, Philos. Mag. **45**, 625 (1922).

[5]) B. Fürth, Wiener Ber. **124**, 577 (1915); F. Zernike, Diss. (Amsterdam 1915); C. Kameswara Rav, Proc. Ind. Assoc. Culti. Sci. **9**, 10 (1925); A. Rousset, C. R. Acad. Sci. **198**, 2152; **199**, 716 (1934).

*) Tc bedeutet im folgenden immer: kritische Lösungstemperatur.

wobei n deutlich kleiner als 4 ist. Die Streuung nach vorwärts wurde als stärker im Vergleich mit der nach rückwärts gefunden[6]). Bei der Annäherung an die kritische Lösungstemperatur behält der Grad der Unvollkommenheit, den die Polarisation des Opaleszenzlichts zeigt, einen endlichen Wert, anstatt auf Null zu gehen. In gewissen Fällen steigt dieser Wert, nachdem er sehr nahe bei T_C ein Minimum erreicht hat, wieder sehr stark an[7]). Diese Eigenheiten der Opaleszenzerscheinung finden auf der Basis der Theorie von Smoluchowski und Einstein keine zufriedenstellende Erklärung. Um diese Widersprüche erklären zu können, wurde zwar die Theorie von Ornstein und Zernike[8]), Placzek[9]) und Rocard[10]) weiter ausgebaut, aber ohne viel Erfolg.

2. Kritische Flüssigkeitsgemische als kolloide Emulsionen.

Die früheren Forscher, die dieses Gebiet bearbeiteten, haben sich oftmals der Anschauung von Wo. Ostwald[11]) angeschlossen und die Erklärung für das Auftreten der Opaleszenz darin gesucht, daß das Flüssigkeitsgemisch in der Nachbarschaft des kritischen Punktes sich wie eine Emulsion verhält. Speziell um den Fall der mit einer Proportionalität nach λ^{-2} in Flüssigkeitsgemischen nahe T_C beobachteten Opaleszenz zu erklären, haben Ornstein und Zernike die Behauptung aufgestellt, daß unter diesen Bedingungen große „Molekülklumpen" („clusters") in den Gemischen auftreten. Von theoretischen Überlegungen ausgehend, hat weiterhin Wolf[12]) gezeigt, daß in Flüssigkeitsgemischen die Assoziationen der Molekeln in der Nähe des kritischen Punkts solche Proportionen annehmen, daß sie sich dem kolloiden Zustand nähern. Wo. Ostwald und Malss[13]) haben nicht nur ein abnormes Anwachsen des Viskositätskoeffizienten in der Nähe des kritischen Punkts für binäre Gemische vom Typus Phenol—Wasser gefunden, wie vor ihnen auch andere Forscher, z. B. J. Friedländer —, sondern auch die anomale Beziehung zwischen Viskosität und Schergefälle, die als Strukturviskosität bei typischen Kolloiden wie Gelatinesolen bekannt ist. Wenn das Opaleszenzlicht dieser Gemische keine optischen Anomalien der Intensität und Polarisation zeigt, tritt auch keine Viskositätsanomalie auf. Hingegen konnte bei Gemischen mit optischen Anomalien ein abnormes Anwachsen sowohl der absoluten wie auch der Strukturviskosität in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur festgestellt werden, wobei der Anstieg für Systeme von der genauen kritischen Zusammensetzung C_C besonders ausgeprägt war. Der plötzliche Anstieg der Viskosität wird durch die Annahme einer Bildung größerer Molekülaggregate erklärt. Ebenso konnten Wo. Ostwald und H. Erbring[14]) Strömungsdoppelbrechung an Gemischen von Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol in einem bestimmten Temperaturgebiet in der Nachbarschaft von T_C beobachten. Von ihnen wird der Anstieg der Deformation zugeschrieben, die die Tröpfchen infolge ihrer geringen Grenzflächenspannung während des Fließens erleiden. Piekara[15]) und Goldet[16]) haben mitgeteilt, daß im Falle eines Nitrobenzol—Hexan-Gemischs der Wärmekoeffizient der magnetischen Doppelbrechung und der Kerr-Effekt in der Gegend von T_C abnorm groß wird. Dieses abnorme Zunehmen schreiben sie der Bildung von Molekülklumpen zu. Röntgenuntersuchungen von Krishnamurti[17]), die sich mit dem Dispersionsgrad der Molekeln in Gemischen vom Typus Phenol—Wasser nahe der kritischen Lösungstemperatur beschäftigen, zeigen, daß in dem System temporäre Zusammenballungen der Molekeln der flüssigen Phase festzustellen sind. So weisen die verschiedenen, oben angeführten physikalischen Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische gewisse Anomalien in der Nachbarschaft der kritischen Lösungstemperatur auf, die sich qualitativ durch die Annahme einer kolloiden Struktur für diesen Zustand des Gemischs erklären lassen.

3. Die neue optische Methode.

Es ist bekannt, daß ein Stoff dann die charakteristischen Eigenschaften eines Kolloids zeigen

[6]) A. Andant, Diss. (Paris 1924); A. Rousset, Diss. (Paris 1934); J. Physik **7**, 84 (1936).
[7]) A. Rousset, loc. cit.
[8]) L. S. Ornstein und F. Zernike, Proc. Amsterdam **17**, 79 (1914); **18**, 1520 (1916); Physik. Z. **19**, 134 (1918); **27**, 761 (1926).
[9]) C. Placzek, Physik. Z. **31**, 1052 (1930).
[10]) Y. Rocard, J. Physique Radium **4**, 165 (1933).
[11]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **1**, 335 (1907); Grundr. 2. Aufl. (Dresden 1911) 128ff.; Ann. Physik, IV. F., **36**, 848 (1911); Australian J. exper. Biol. **9** (Robertson-Gedenkband 1932), 83.
[12]) K. L. Wolf, Trans. Faraday Soc. **33**, 181 (1937).
[13]) Wo. Ostwald und Malss, Kolloid-Z. **63**, 61 (1933).
[14]) Wo. Ostwald und H. Erbring, Kolloid-Z. **64**, 229 (1933).
[15]) A. Piekara, J. Physik **5**, 54 (1934); A. Piekara und A. Goldet, C. R. Acad. Sci. **199**, 27 (1934).
[16]) A. Goldet, C. R. Acad. Sci. **203**, 716 (1936).
[17]) P. Krishnamurti, Ind. J. Phys. **3**, 331 (1929).

wird, wenn er Teilchen enthält, deren Größe zwischen mikroskopischen und molekularen Dimensionen liegt. Die mikroskopische Beobachtung einer solchen milchigen Emulsion, wie sie durch das Abkühlen eines Flüssigkeitsgemischs erhalten wird, zeigt ohne weiteres, daß das Medium Teilchen enthält, deren Durchmesser von der Größenordnung der Wellenlänge des einfallenden Lichts ist. Die kritischen Lösungsgemische sind nicht milchig getrübt; sie zeigen Opaleszenz, die durch zwei Farben charakterisiert ist, und zwar gelb im durchscheinenden und blau im abgebeugten Licht. Die optische Untersuchung mit einem gewöhnlichen Mikroskop ergibt keinen Beweis für die Existenz diskreter Teilchen. Daraus geht eindeutig hervor, daß ein Gemisch von kritischer Zusammensetzung in nächster Nähe von T_C nur noch ein System darstellen kann, das zwischen den beiden extremen Fällen: grobdispers und molekulardispers liegt.

Die subtilste und überzeugendste Methode, das Auftreten von Molekülaggregationen nachzuweisen und so die Ähnlichkeit zwischen kritisch gelösten Flüssigkeitsgemischen und kolloiden Emulsionen festzustellen, ist diejenige, die auf der Messung des Zustands der Polarisation oder des „Depolarisationsgrades"*) des seitlich abgebeugten Lichts beruht. Im Falle einer gewöhnlichen Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitsgemisches (vom Typus Benzol—Tetrachlorkohlenstoff) wird bei Zimmertemperatur ein waagerecht einfallender, horizontal polarisierter Lichtstrahl bei Beobachtung senkrecht zur Einfallsrichtung unpolarisiert erscheinen, d. h. die vertikale und die horizontale Komponente des gestreuten Lichts haben die gleiche Intensität — oder mit anderen Worten: Der Depolarisationsfaktor ϱ_h ist gleich eins. Anderseits wird im Falle von Emulsionen und kolloiden Lösungen mit Teilchengrößen, die gegenüber der Wellenlänge des einfallenden, horizontal polarisierten Lichts nicht vernachlässigt werden können, die horizontale Komponente des im Winkel von 90° seitlich waagerecht abgebeugten Lichts deutlich stärker als die vertikale erscheinen, d. h. ϱ_h würde kleiner als eins werden. Die Messung von ϱ_h ist daher in einem Flüssigkeitsgemisch, das sich in nächster Nähe der kritischen Lösungstemperatur befindet, die empfindlichste Probe auf den Dispersionsgrad (also z. B. auf Bildung von Aggregationen), indem eine jede Abweichung seines Zahlenwertes von eins bedeuten würde, daß die beugenden Teilchen im Vergleich mit der Lichtwellenlänge nicht klein sind.

Bei Verwendung von unpolarisiertem und vertikal polarisiertem Licht werden bei der Messung des Polarisationsgrades des Streulichts verschiedene Ergebnisse erhalten; die diesen Fällen entsprechenden Faktoren werden ϱ_u und ϱ_v genannt. Die Größen ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h sind durch die folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\varrho_u = \frac{\left(1 + \frac{1}{\varrho_h}\right)}{\left(1 + \frac{1}{\varrho_v}\right)}. \qquad (1)$$

Wenn also ϱ_u und ϱ_v gemessen sind, kann ϱ_h durch Anwendung der obigen Gleichung errechnet werden. Ein Vergleich der so erhaltenen Werte von ϱ_h mit den experimentell ermittelten kann als brauchbare Probe auf die Zuverlässigkeit der Messungen dienen.

Die oben erwähnte Methode ist vom Verfasser selbst[18]) entwickelt und auf den Fall von Flüssigkeitsgemischen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur angewandt worden. Tabelle I gibt die Werte von ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h aus Messungen an einigen Flüssigkeitsgemischen bei der kritischen Lösungstemperatur wieder.

Tabelle I.

System	T_C	ϱ_v	ϱ_u	ϱ_h beob.	ϱ_h ber. nach (1)
1 85 Proz. Schwefelkohlenstoff + 15 Proz. Methanol	40° C	0,0027	0,015	0,25	0,22
2 46 Proz. Anilin + 54 Proz. Zyklohexan	30° C	0,0012	0,0084	0,17	0,16
3 50 Proz. Nitrobenzol + 50 Proz. n-Hexan . . .	14° C	0,0012	0,0093	0,16	0,15
4 34 Proz. Phenol + 66 Proz. Wasser	69° C	0,0007	0,0062	0,12	0,13

Der Wert von ϱ_h bei T_C liegt in den meisten Fällen in der Gegend von 0,12. Das zeigt, daß Molekülaggregationen von einer Größe auftreten, die im Vergleich mit der Wellenlänge des einfallenden Lichts nicht klein genannt werden

*) Depolarisation ist definiert als das Verhältnis der Intensität der schwächeren zur Intensität der stärkeren Komponente des seitlich abgebeugten, im Winkel von 90° zur Einfallsrichtung des Strahls beobachteten Lichts. Sie wird gemessen nach der bekannten Methode von Cornu unter Verwendung eines Doppelbildprismas und eines Nikols.

[18]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci., Ser. A **1**, 915; **2**, 221 (1935).

können (5000 Å). In allen diesen Fällen stimmt der beobachtete Wert von ϱ_h ziemlich gut mit jenen überein, die aus den experimentell gefundenen Werten für ϱ_u und ϱ_v unter Anwendung der Beziehung (1) berechnet wurden. Diese Messungen liefern den ersten direkten Beweis für das Auftreten großer Molekülaggregationen in Flüssigkeitsgemischen bei Wärmegraden, die der kritischen Lösungstemperatur benachbart sind.

Außerdem gibt es eine noch empfindlichere experimentelle Methode, um visuell die Anwesenheit von Aggregationen in jedem streuenden Medium festzustellen. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt.

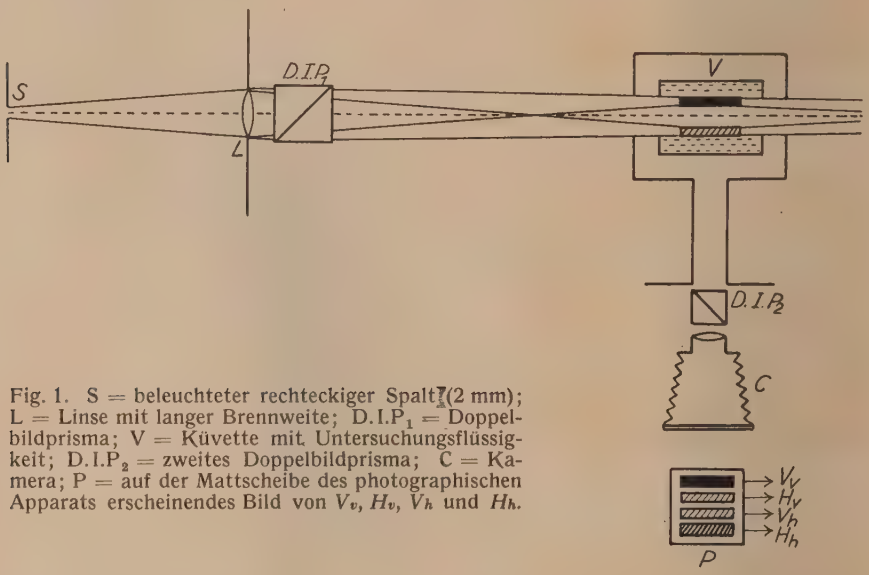


Fig. 1. S = beleuchteter rechteckiger Spalt (2 mm); L = Linse mit langer Brennweite; $D.I.P_1$ = Doppelbildprisma; V = Küvette mit Untersuchungsflüssigkeit; $D.I.P_2$ = zweites Doppelbildprisma; C = Kamera; P = auf der Mattscheibe des photographischen Apparats erscheinendes Bild von V_v, H_v, V_h und H_h.

Ein Strahl unpolarisierten Lichts wird mit Hilfe eines Doppelbildprismas in zwei Strahlen von gleicher Intensität gespalten, die vertikal und horizontal polarisiert sind und so in das zu untersuchende Medium eintreten. Eine sehr empfindliche Kontrollmöglichkeit für die Größe der Teilchen in dem streuenden Medium ist nun gegeben durch die Untersuchung des Verlaufs der beiden Strahlen — der durch die Lichtstreuung sichtbar wird — mittels eines zweiten Doppelbildprismas. Die vier Bilder des Strahlenganges entsprechen den Komponenten V_v, H_v, V_h und H_h*), von denen die beiden ersten dem vertikalen Anteil, die beiden letzten dem horizontalen Anteil des einfallenden Lichtstrahls ihr Entstehen verdanken. Von den vier Komponenten erscheint die erste — V_v — im Bilde gewöhnlich als die hellste und somit stärkste. Die übrigen drei würden dann schwächer, aber untereinander von gleicher Intensität sein, vorausgesetzt, daß die streuenden Teilchen wirklich von der Größenordnung der Molekeln sind und nicht etwa Molekülaggregationen oder Kolloidteilchen von merklicher Größe darstellen. Das Auftreten solcher Zusammenballungen von kolloiden Dimensionen würde unmittelbar durch die vierte Komponente H_h angezeigt, indem diese heller erscheinen müßte als die zweite und dritte. Diese beiden müssen nach dem „Reziprozitätsprinzip" die gleiche Intensität haben.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Versuchsanordnung hat der Verfasser das Auftreten von optisch feststellbaren Molekülaggregationen in Flüssigkeitsgemischen in unmittelbarer Nähe von T_C nachgewiesen. Fig. 2 zeigt eine hierfür charakteristische photographische Aufnahme eines Gemischs von Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol bei 41° C ($T_C = 40°$ C). Die vierte Komponente ist deutlich heller als die beiden mittleren, die sich vom Hintergrund nicht unterscheiden lassen.

4. Änderung mit der Temperatur.

Es ist interessant zu wissen, wie diese Tendenz zur Bildung von Molekülaggregationen und die Größe der letzteren mit der Temperatur des Ge-

*) Zur Erklärung dieser Symbole siehe voranstehende Arbeit.

Fig. 2. $CS_2 + CH_3OH$ bei 41° C.

Fig. 3. $CS_2 + CH_3OH$ bei 44° C.

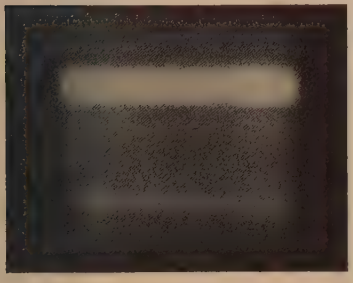


Fig. 4. $CS_2 + CH_3OH$ bei 48° C.

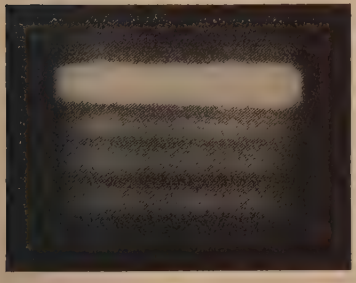


Fig. 5. $CS_2 + CH_3OH$ bei 60° C.

mischs sich ändert. Die Fig. 2, 3, 4 und 5 zeigen photographische Aufnahmen von Streulicht, die an einem Schwefelkohlenstoff—Methanol-Gemisch bei 41, 44, 48 und 60° C aufgenommen wurden. Die dabei verwendete Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Bei 41°, also dicht bei der kritischen Lösungstemperatur, ist die vierte Komponente H_h sehr viel heller als die beiden mittleren. Wenn nun die Temperatur des Gemischs langsam erhöht wird, nimmt die Helligkeit dieses Anteils ziemlich schnell ab. Bei ca. 60° haben die drei Komponenten die gleiche Helligkeit und zeigen so, daß bei der erwähnten Temperatur keine Zusammenballungen in dem Gemisch aufzufinden sind. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß auffindbare Zusammenballungen sich nicht nur bei der kritischen Lösungstemperatur vorfinden, sondern auch bei Wärmegraden, die ganz beachtlich davon entfernt sind. Aber die Größe dieser Aggregationen nimmt laufend ab, je mehr die Temperatur über T_C gesteigert wird. Diese Schlußfolgerungen werden weiter gestützt durch Messungen des Depolarisationsfaktors ϱ_h in einer Reihe von binären Flüssigkeitsgemischen über einen Temperaturbereich von etwa 30° über T_C. Der Verlauf der Änderung von ϱ_h mit der Temperatur ist für einige typische Gemische in Fig. 6 graphisch dargestellt. Die Werte von ϱ_h sind auf der Ordinate, die von $\Delta T = T - T_C$ auf der Abszisse aufgetragen. Bei allen diesen Systemen liegt das Minimum von ϱ_h bei der kritischen Lösungstemperatur. Mit steigender Temperatur wächst der Wert von ϱ_h zunächst stark, später weniger steil an. Etwa bei 20—30° über T_C erreicht er den Wert eins und bleibt dann konstant. Der Temperaturbereich, in welchem ϱ_h kleiner als eins ist, ist bei jedem

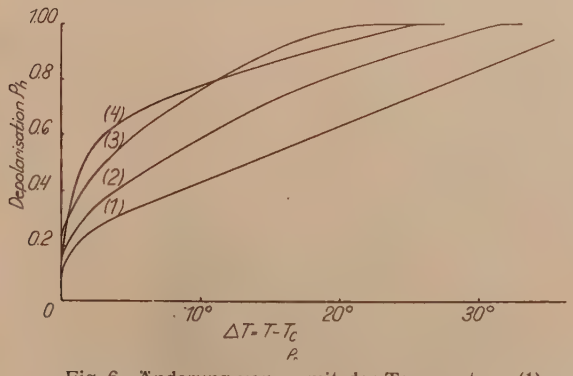


Fig. 6. Änderung von ϱ_h mit der Temperatur. (1) = Phenol und Wasser; (2) = Nitrobenzol und n-Hexan; (3) = Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol; (4) = Anilin und Zyklohexan.

Gemisch verschieden, aber er umfaßt bei den meisten der untersuchten Systeme etwa 25°.

5. Änderung mit der Zusammensetzung des Gemischs.

Es hat sich herausgestellt, daß die Anomalien der Viskosität, der elektrischen, der magnetischen und der Strömungsdoppelbrechung, die man in der Nachbarschaft der kritischen Lösungstemperatur beobachtet, deutlich nicht nur Funktionen der Gemischtemperatur darstellen, sondern daß sie auch von der prozentualen Zusammensetzung des Gemischs abhängig sind. Tabelle II bringt vergleichsweise für einige Gemische von Phenol und Wasser die Werte von ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h bei der Temperatur der vollkommenen Mischbarkeit. Allgemein liegt für eine Mischung von beliebiger Zusammensetzung das Minimum von ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h bei der Temperatur vollkommener Mischbarkeit.

Tabelle II.

Zusammensetzung des Gemischs in Gew.-% Phen.	Temperatur vollkommener Mischbarkeit ° C	ϱ_h	ϱ_v	ϱ_u
15	50	1,00	0,005	0,01
28	68,5	0,22	0,0015	0,006
34	69	0,12	0,0007	0,006
50	64,5	0,41	0,0027	0,01
70	30	1,00	0,06	0,11

Die Abhängigkeit von ϱ_h von der Zusammensetzung und die Änderung der Temperatur vollkommener Mischbarkeit mit der Zusammensetzung sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Die Temperatur vollkommener Mischbarkeit hat ihr Maximum bei einem Gemisch mit 34 Proz. Phenolgehalt, das der kritischen Zusammensetzung entspricht.

Die Kurve von ϱ_h zeigt in demselben Gebiet ein Minimum. Wenn die Zusammensetzung des Gemischs auch nur ein wenig von diesem kritischen Werte abweicht, macht sich ein steiler Anstieg des Wertes von ϱ_h bemerkbar. In Gemischen mit weniger als 15 Proz. oder mehr als 70 Proz. Phenolgehalt erreicht ϱ_h seinen höchsten Wert, nämlich eins und zeigt auf diese Weise an, daß keine merklichen Zusammenballungen in diesen Systemen vorhanden sind. Die Kurve von ϱ_h ist unsymmetrisch in bezug auf das Minimum im gleichen Sinne, wie es die Temperaturkurve der vollkommenen Mischbarkeit in bezug auf den Maximalpunkt ist. Der Temperaturbereich, in welchem der Wert von ϱ_h kleiner als eins ist, hat sein Maximum bei dem Gemisch der kritischen

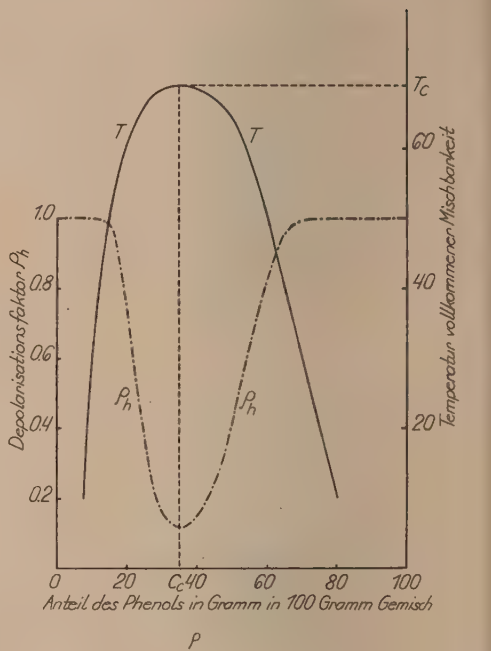


Fig. 7. Änderung von ϱ_h und der Temperatur vollkommener Mischbarkeit mit der Zusammensetzung. Tc = kritische Lösungstemperatur; Cc = kritische Zusammensetzung.

Zusammensetzung; von da steigt ϱ_h sehr stark an, wenn die Zusammensetzung des Gemischs von dem kritischen Wert abweicht. Aus diesen Beobachtungen müssen wir schließen, daß die Tendenz zur Bildung von Molekülaggregationen für das Gemisch von kritischer Zusammensetzung am größten ist und daß die Größe dieser Zusammenballungen in eben diesem Gebiete ihr Maximum erreicht.

6. Schlußfolgerungen.

Der endliche Wert der Unvollkommenheit der Polarisation eines Lichtstrahls, der in einem Flüssigkeitsgemisch nahe T_C gestreut wird, kann erklärt werden auf Grund der Annahme, daß Molekülaggregationen auftreten, die gegen die Lichtwellenlänge nicht klein sind. Wenn der einfallende Strahl nicht polarisiert ist, dann setzt sich das von dem Gemisch in der Nähe von T_C seitlich abgebeugte Licht aus folgenden Komponenten zusammen: 1. aus dem Streulicht, welches durch die Schwankungen in der Zusammensetzung zustandekommt. Dieser Anteil ist vollkommen polarisiert; 2. aus der Streuung infolge Bildung von Molekülaggregationen in den Flüssigkeiten oder aus der Volumstreuung, die nur zum Teil

polarisiert ist, und 3. dem Streulicht, das durch die verschiedene Orientierung anisotroper Molekülgruppen bedingt und bis zu einem Betrage von sechs Siebenteln depolarisiert ist. Bei der kritischen Lösungstemperatur verstärkt sich sowohl die Zusammensetzungsstreuung als auch die Volumstreuung. Das Zusammenwirken dieser Effekte ergibt den endlichen Wert des Depolarisationsfaktors ϱ_u. Wenn die Größe der Zusammenballungen zunimmt, gehorcht die Volumstreuung nicht mehr dem λ^{-4}-Gesetz, sondern ändert sich nach λ^{-2}. Dieser Anteil der Streuung ist auch in der Richtung nach vorwärts längs des einfallenden Strahls stärker als in den entgegengesetzten Richtungen.

Als weitere bedeutsame Beobachtung konnte der Verfasser[19]) feststellen, daß die Depolarisationsfaktoren ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h Dispersion mit der Wellenlänge zeigen, die in der unmittelbaren Nachbarschaft der kritischen Lösungstemperatur bemerkbar wird. Eine solche Dispersion kann nur durch zwei Ursachen zustandekommen: erstens durch die Bildung von Molekülaggregationen endlicher Größe und zweitens durch das Vorhandensein charakteristischer Absorptionsbanden in dem Spektralgebiet, in welchem die Dispersion beobachtet wird. Wie bereits an anderem Orte[20]) ausgeführt wurde, sollte die durch die Absorption bedingte Dispersion sich bei den Messungen aller drei Größen — ϱ_u, ϱ_v und ϱ_h — in dem gleichen Sinne bemerkbar machen. Im Falle kritisch gelöster Gemische jedoch wird der Wert von ϱ_h mit abnehmender Wellenlänge kleiner, während ϱ_u und ϱ_v ansteigen. Folglich muß die in diesen Fällen beobachtete Dispersion durch die Bildung von Molekülaggregationen verursacht sein.

7. Zusammenfassung.

Die Opaleszenzerscheinung, welche Flüssigkeitsgemische in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur zeigen, wird beschrieben. Einzelne Züge dieser Erscheinung, welche auf der Basis der bestehenden Theorien keine Erklärung finden, werden gedeutet. Die kolloide Natur kritischer Flüssigkeitsgemische, welche bereits in früheren Untersuchungen anderer Forscher nahegelegt wurde, wird diskutiert mit Bezug auf die Farbe der Opaleszenz, die Anomalien der Viskosität, der elektrischen, magnetischen und Strömungsdoppelbrechung, die in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur beobachtet werden.

Es ist darauf hingewiesen worden, daß die optischen Methoden, die auf einer Untersuchung des Zustandes der Polarisation des seitlich gestreuten Lichtes bei horizontal polarisiertem einfallendem Lichtstrahl beruhen, am besten geeignet sind, das Auftreten molekularer Zusammenballungen festzustellen und so die Ähnlichkeit kritischer Flüssigkeitsgemische mit kolloiden Emulsionen darzulegen. Mit Hilfe dieser Methode wurde die Existenz solcher Zusammenballungen in gewissen Typen von Flüssigkeitsgemischen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur nachgewiesen. Eine empfindliche optische Versuchsanordnung wurde ausgearbeitet, welche gestattet, das Auftreten molekularer Aggregationen in homogenen Medien sichtbar zu machen. Die Anwesenheit solcher Zusammenballungen in diesen Gemischen ist noch bei Temperaturen festzustellen, welche beträchtlich von der kritischen Lösungstemperatur entfernt sind. Die Tendenz zur Bildung solcher Aggregationen und deren Größe hängt von der Temperatur und der Zusammensetzung des Gemischs ab. Diese Erscheinungen treten am ausgeprägtesten bei den Gemischen von kritischer Zusammensetzung bei der kritischen Lösungstemperatur auf.

* * *

Zum Schluß möchte der Verfasser Prof. C. V. Raman seinen Dank für seine wertvolle Hilfe und Anleitung sagen, wie auch dafür, daß er ihm die Möglichkeit gab, diese Untersuchungen durchzuführen.

[19]) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci., Ser. A **5**, 577 (1937).

[20]) R. S. Krishnan, Kolloid-Z. **84**, 2 (1938).

Über die Haftfähigkeit von Teilchen mikroskopischer Größe, IX.

Über den Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit von Quarzteilchen in wässerigen Lösungen.

(Eingegangen am 11. April 1938.)

Von A. v. Buzágh und Irma Zimmermann.
(Mitteilung aus dem II. Chem. Inst. der königl. ung. Universität Budapest.)

1. In den vorangehenden Arbeiten[1]) dieser Reihe wurde vorwiegend der Einfluß von verschiedenen starken Elektrolyten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen untersucht. Diese Untersuchungen ließen in großen Zügen erkennen, um was es sich bei der Erscheinung des Haftens dem Wesen nach handelt und welche die wichtigsten Variablen sind, die bei der Änderung der Haftfähigkeit eine maßgebende Rolle spielen. Es ergab sich, daß das Haften von Teilchen an Wänden in Flüssigkeiten eine Folge der Wechselwirkung der Grenzschichten ist und nur in extremen Fällen eine unmittelbare Anziehung der eigenen Bausteine der haftenden Teilchen und der Haftwand bedeutet. Somit sind alle diejenigen Einflüsse, die die Struktur und Zusammensetzung der Grenzschichten (Solvathüllen) ändern, auch für die Haftfähigkeit von maßgebender Bedeutung. In Elektrolytlösungen sind die elektrischen Eigenschaften dominierend. In der Tat hat sich herausgestellt, daß bei der Änderung der Haftfähigkeit durch starke Elektrolyte vor allem die zwei charakteristischen Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht — namentlich die Ladung und die Schichtdicke — maßgebend sind. Dies gelangt deutlich darin zum Ausdruck, daß zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des elektrokinetischen Potentials eine enge — in manchen Fällen ein sehr einfache — Beziehung besteht. Es ergab sich nämlich, daß sich durch Zusatz von indifferenten Elektrolyten die Haftfähigkeit in den meisten Fällen parallel mit dem elektrokinetischen Potential ändert, indem einer Zunahme des elektrokinetischen Potentials eine Abnahme der Haftfähigkeit und umgekehrt einer Abnahme des elektrokinetischen Potentials eine Zunahme der Haftfähigkeit entspricht. Anderseits hat sich gezeigt, daß in manchen Fällen ein Antagonismus zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des elektrokinetischen Potentials auftritt. Es ließen aber eben solche Fälle erkennen, daß sich die zwei Variablen — die Ladung und die Dicke der elektrischen Doppelschicht — durch Zusatz von Elektrolyten nicht notwendig in demselben Sinne ändern und auf die Haftfähigkeit nicht notwendig in gleichem Maße wirken wie auf das elektrokinetische Potential. Es kann z. B. die Ladung Null werden, die Schicht bleibt aber dick; dann ist auch die Haftfähigkeit trotz des Nullwertes des elektrokinetischen Potentials klein. Die Auffindung solcher extremer Fälle führte schließlich zu Feststellungen, die als neuere Beweise für die große Bedeutung der Lyosphären bei der Stabilität der dispersen Systeme gelten.

Man erkennt, daß die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen, die auch an und für sich eine sowohl wissenschaftlich wie technisch wichtige Eigenschaft ist, nicht nur in der Erforschung der Koagulationsvorgänge, sondern auch in der Grenzschichtforschung in engerem Sinne eine Bedeutung hat, weil ihre Änderung in manchen Fällen auch auf die feineren Eigenschaften der Grenzschichten Schlüsse zu ziehen gestattet.

Wie erwähnt, wurde in den bisherigen Arbeiten vorwiegend der Einfluß der starken Elektrolyte auf die Haftfähigkeit untersucht. Nicht weniger wichtig ist die Frage, wie die schwachen Elektrolyte die Haftfähigkeit beeinflussen und wie sich bei diesen die Verhältnisse bezüglich der Haftfähigkeit und der Adsorption gestalten. Eine ganze Reihe der bedeutungsvollen Probleme der Grenzgebiete knüpft sich an diese — auch an und für sich interessanten — Fragen. Es sei nur u. a. auf die Peptisation und Koagulation mit schwachen Elektrolyten, auf die verschiedenen offenen Probleme der Flotation, der Waschwirkung usw. hingewiesen. Es ist also von großem Interesse, die Haftversuche auch in dieser Richtung auszudehnen, d. h. auch den Einfluß der schwachen Elektrolyte auf die Haftfähigkeit zu untersuchen, um damit ein einheitliches Bild über das ganze Erscheinungsgebiet gewinnen zu können.

2. Um möglichst systematisch vorzugehen, haben wir Versuche zunächst mit möglichst einfachen Verbindungen, und zwar mit gesättigten, wasserlöslichen Fettsäuren angestellt. Wir haben die Haftfähigkeit von homodispersen Quarzteilchen (Teilchenradius $r = 16{,}8\,\mu$) mit der Abreißwinkelmethode in wässerigen Lösungen der einfachen Fettsäuren untersucht. Gelegentlich

[1]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 105, 230 (1930); **52**, 46 (1930); **53**, 294 (1930); **76**, 2 (1936); **79**, 156 (1937); Kolloid-Beih. **32**, 114 (1930); A. v. Buzágh und Z. Szabó, Kolloid-Z. **83**, 139 (1938); A. v. Buzágh und K. Dux, Kolloid-Z. **83**, 279, (1938).

haben wir parallel mit den Haftversuchen auch elektrophoretische Messungen ausgeführt. Die Fragen, die uns in dieser Arbeit in erster Reihe interessierten, sind die folgenden: 1. Wie gestaltet sich die Konzentrationskurve der Haftfähigkeit bei den verschiedenen Fettsäuren. 2. Wie ändert sich der Einfluß der einzelnen Glieder der homologen Reihe mit der Kohlenstoffatomzahl. 3. Welche Eigenschaften der Fettsäuren sind bei der Einwirkung auf die Haftfähigkeit in erster Reihe von maßgebender Bedeutung. 4. Inwiefern gelangt die Struktur der Adsorptionsschicht, eventuell die Orientation der adsorbierten Moleküle in der Haftfähigkeit zur Geltung. — Um diese letzte Frage beantworten zu können, haben wir die Haftversuche nicht nur mit negativ geladenen, sondern auch mit mittels Aluminiumionen positiv umgeladenen Quarzteilchen ausgeführt. Wir sind von dem Gedanken ausgegangen, daß eine Adsorptionsschicht, die aus anisodimensionalen Dipolen besteht, eventuell auch bezüglich der Haftfähigkeit charakteristische Eigenschaften zeigt. Sie dürfte die Haftfähigkeit verschiedenartig oder in verschiedenem Maße beeinflussen, je nachdem, wie lange Ketten die Dipole sind und in welchem Maße sich die Dipole in der Adsorptionsschicht orientiert befinden. Es war von vornherein zu erwarten, daß ein wesentlicher Unterschied in dem Charakter der Konzentrationskurven der Haftfähigkeit besteht, je nachdem, ob die Oberfläche der Quarzteilchen und der Haftwand negativ oder positiv geladen ist. Anderseits läßt sich ohne Experimente kaum etwas darüber sagen, ob die Alkylketten — bzw. die nicht dissoziierten Fettsäuremoleküle — nur bei positiv geladenen Quarzteilchen oder auch bei negativ geladenen Quarzteilchen einen maßgebenden Einfluß auf die Haftfähigkeit haben. Man könnte nämlich erwarten, daß es bei negativ geladenen Teilchen nur auf die Wasserstoffionenkonzentration ankommt, vorausgesetzt, daß die Alkylgruppe an negativ geladenem Quarz nicht adsorbiert wird.

3. Die Ergebnisse der mit reinem, also negativ geladenem Quarz und mit wasserlöslichen einbasischen Fettsäuren ausgeführten Messungen sind in der Tabelle I zusammengestellt. Fig. 1 stellt die Ergebnisse graphisch dar.

In der ersten Spalte der Tabelle I sind die Konzentrationen der Fettsäure in Mol/L. (c), in der zweiten die Abreißwinkelwerte (α) und in der dritten die $\sin\alpha$-Werte dargestellt. Wie zu ersehen, wurde die Konzentration der Lösungen von Null bis fast 100 Proz. variiert.

Tabelle I. Abreißwinkel von negativ geladenen Quarzteilchen in Fettsäurelösungen.

c Mol/Liter	α	$\sin\alpha$	c Mol/Liter	α	$\sin\alpha$
1. Ameisensäure.			2. Essigsäure.		
0	3,4	0,06	0	3,4	0,06
0,0095	12,2	0,211	0,016	8,5	0,147
0,019	11,8	0,204	0,032	8,2	0,142
0,028	11,5	0,199	0,048	10,9	0,188
0,047	12,9	0,222	0,081	10,9	0,189
0,095	14,8	0,254	0,162	11,5	0,198
0,220	28,8	0,481	0,175	11,6	0,201
0,440	31,5	0,523	0,35	15,3	0,263
0,660	33,1	0,556	0,53	24,7	0,417
0,880	31,7	0,525	0,70	26,0	0,438
1,1	35,0	0,573	0,87	27,2	0,457
2,2	32,1	0,531	1,40	27,2	0,457
4,4	32,7	0,540	1,75	22,9	0,388
6,6	31,1	0,517	2,62	24,7	0,417
8,8	23,7	0,401	3,50	24,1	0,408
11,0	21,2	0,361	5,25	20,3	0,347
13,2	22,7	0,386	7,0	17,7	0,304
15,4	30,6	0,509	8,75	19,8	0,338
17,6	44,2	0,697	10,5	24,7	0,417
19,8	46,5	0,725	12,2	48,8	0,752
21,2	48,8	0,752	14,0	65,0	0,906
(97,5 Proz.)			15,7	82,0	0,99
			16,46 (98,7 Proz.) reißt nicht		
3. Proprionsäure.			4. n-Buttersäure.		
0	3,4	0,06	0	3,4	0,06
0,016	8,4	0,146	0,016	8,7	0,150
0,032	8,0	0,139	0,032	8,3	0,144
0,048	9,3	0,161	0,048	8,3	0,144
0,081	9,1	0,157	0,080	8,9	0,154
0,162	9,6	0,166	0,159	9,5	0,164
0,270	11,8	0,204	0,442	10,8	0,185
0,406	11,5	0,198	0,553	12,5	0,216
0,677	11,9	0,205	1,10	8,3	0,144
1,35	15,0	0,258	2,20	6,0	0,104
2,70	10,8	0,188	3,30	7,1	0,123
5,06	8,4	0,146	4,40	7,4	0,128
6,77	11,1	0,192	5,50	11,9	0,205
8,12	19,8	0,338	6,60	19,8	0,338
10,84	61,2	0,877	8,80	61,3	0,877
13,5 (99,9 Proz.) reißt nicht			11,0 (96,8 Proz.) reißt nicht		

5. n-Valeriansäure.		
c Mol/Liter	α	$\sin\alpha$
0	3,4	0,06
0,005	5,4	0,094
0,011	5,6	0,097
0,023	5,6	0,097
0,058	5,5	0,095
0,116	5,5	0,095

Wie man aus der Fig. 1 sieht, ändert sich die Haftfähigkeit mit der Konzentration bei jeder Fettsäure entsprechend einer $\sin\alpha$, c-Kurve, die durch ein Maximum und ein Minimum geht und

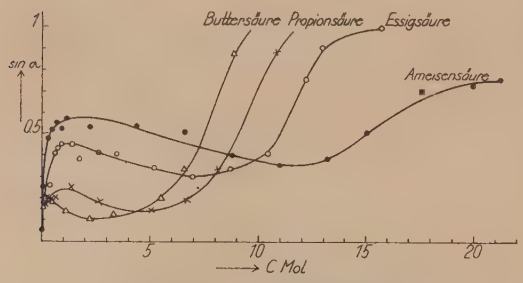


Fig. 1. Abreißwinkel von negativ geladenen Quarzteilchen in Fettsäurelösungen.

schließlich bei größeren Konzentrationen in einem steil ansteigenden Ast ausläuft. Die einzelnen Glieder zeigen einen bedeutenden quantitativen Unterschied in ihrer Wirkung untereinander. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl verschiebt sich das Maximum sowie das Minimum in der Richtung der kleineren Konzentrationen und auch die absoluten sin α-Werte nehmen bei kleineren Konzentrationen mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl ab. Bei kleinen Konzentrationen erhöhen also die Fettsäuren die Haftfähigkeit der Quarzteilchen in um so kleinerem Maße, je länger die Alkylkette ist. Bei größeren Konzentrationen wirken sie in umgekehrter Reihenfolge, indem hier die höheren Glieder der homologen Reihe die Haftfähigkeit in größerem Maße erhöhen als die niedrigeren Glieder.

Dieser eigenartige Verlauf der sin α, c-Kurven erinnert uns an die Verhältnisse, die bei den umladend wirkenden Elektrolyten (Al- und Th-Salzen u. a.) festgestellt wurden. Auch dort ändert sich die Haftfähigkeit entsprechend einer Maximum-Minimum-Kurve, deren Maximum mit dem isoelektrischen Punkt zusammenfällt und deren Minimum der maximalen positiven Ladung entspricht. Hier haben wir aber grundsätzlich andere Verhältnisse vor uns. Wie nämlich die Ergebnisse der kataphoretischen Messungen in der Tabelle II und in Fig. 2 zeigen, haben die Fettsäuren keine umladende Wirkung auf die Quarzteilchen. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit zeigt nur eine Abnahme mit zunehmender Konzentration, sie erreicht aber nicht einmal bei größeren Konzentrationen den Nullwert. Es besteht hier also kein Parallelismus zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des elektrokinetischen Potentials. Es folgt zugleich daraus, daß es beim Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen nicht nur auf die Wirkung der Wasserstoffionen ankommt. Hätten nämlich nur die Wasserstoffionen einen Einfluß, so sollte entweder die sin α, c-Kurve — wie bei den anorganischen Säuren — eine einfache ansteigende Kurve sein, oder es sollte entsprechend der Abnahme der Haftfähigkeit bei mittlerer Konzentration

Tabelle II. Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von negativ geladenen Quarzteilchen in Fettsäurelösungen.

1. Ameisensäure.		2. Essigsäure.	
c Millimol pro Liter	u μ/sec/Volt/cm	c Millimol pro Liter	u μ/sec/Volt/cm
0	—3,35	0	—3,35
9,5	—2,72	16	—2,85
19	—2,38	32	—2,83
47	—2,21	81	—2,50
95	—1,83	162	—2,60
220	—1,65	350	—2,02
440	—1,48	530	—2,10
660	—1,20	700	—1,98
880	—1,12	870	—2,08
2200	negativ	1400	negativ
4400	negativ	2620	negativ
6600	negativ	3500	negativ
		5250	negativ

3. Propionsäure.	
c Millimol pro Liter	u μ/sec/Volt/cm
0	—3,35
16	—3,13
32	—3,07
81	—2,75
162	—2,65
270	—2,65
406	—2,60
677	—2,52
2700	negativ
5006	negativ

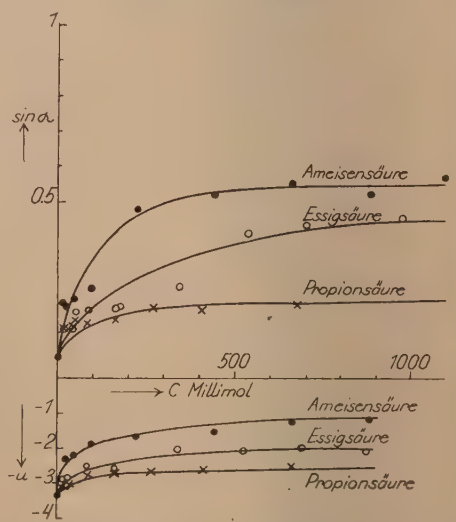


Fig. 2. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Quarzteilchen in verdünnten Fettsäurelösungen.

eine Umladung eintreten. Lediglich bei kleinen Konzentrationen — etwa bis zum Maximum der $\sin\alpha, c$-Kurve — scheint der Einfluß der Wasserstoffionen dominierend zu sein. Zweierlei Tatsachen sprechen dafür. Erstens nimmt hier die Haftfähigkeit parallel mit der Entladung zu. Zweitens besteht auch zwischen den Dissoziationskonstanten und der Zunahme der Haftfähigkeit ein Parallelismus. Wie die Zahlenwerte in der Tabelle III zeigen, ist die Dissoziationskonstante der Ameisensäure und auch die der Essigsäure bedeutend größer als die der höheren homologen Glieder. Damit in Übereinstimmung haben die zwei ersten Säuren auch auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen einen größeren Einfluß als die weniger dissoziierbaren, höheren homologen Glieder.

Tabelle III.

	Dissoziationskonstante
Ameisensäure . . .	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$
Essigsäure	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (Lunden)
Propionsäure	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$ (Drucker)
n-Buttersäure . . .	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$ (Billitzer)
iso-Buttersäure . . .	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
n-Valeriansäure . .	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$ (Billitzer)
iso-Valeriansäure . .	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$

Bei höheren Konzentrationen haben wir offenbar neben der entladenden Wirkung der Wasserstoffionen auch mit anderen Einflüssen zu rechnen, und zwar mit solchen, die auf die Haftfähigkeit in entgegengesetztem Sinne wirken, als auf das elektrokinetische Potential. Es handelt sich hier zunächst wieder um die Änderung der Dicke der Solvathülle. Die Abnahme der Haftfähigkeit bei mittleren Konzentrationen deutet dahin, daß die Adsorptionsschicht (die Solvathülle) mit zunehmender Konzentration zunächst immer dicker wird. Dies spricht aber zugleich dafür, daß auch die Säurereste — bzw. die nicht dissoziierten Fettsäuremoleküle — adsorbiert werden. Eine Zunahme der Schichtdicke läßt sich nämlich auf die Wirkung der Wasserstoffionen nicht zurückführen. Für die Adsorption der Säurereste und für die Zunahme der Schichtdicke mit zunehmender Konzentration spricht auch die Tatsache, daß die Haftfähigkeit bei mittleren Konzentrationen in um so größerem Maße abnimmt, die $\sin\alpha, c$-Kurve um so tiefer verläuft, je höhermolekular die Fettsäure ist. Dies steht in Übereinstimmung auch mit der allgemein bekannten Erfahrung, daß die Adsorbierbarkeit der homologen Verbindungen mit zunehmender Molekülgröße in der Regel zunimmt; somit ist auch die Dicke der Adsorptionsschicht unter sonst gleichen Bedingungen bei höhermolekularen Gliedern größer als bei den niedrigeren Gliedern.

Die zweite Zunahme der Haftfähigkeit, also der zweite ansteigende Ast der $\sin\alpha, c$-Kurven bei höheren Konzentrationen ist — wie dies in einer späteren Arbeit noch mit weiteren Versuchsergebnissen belegt wird — auf eine zunehmende Dehydratation der Solvathülle zurückzuführen. Es handelt sich hier dem Wesen nach um eine ähnliche Wirkung wie bei den wasserlöslichen Alkoholen. Der eine von uns hat bereits in einer früheren Arbeit gezeigt, daß z. B. der Äthylalkohol auf die Solvathülle der Quarzoberfläche stark dehydratisierend wirkt, die Dicke der Solvathülle vermindert und infolgedessen die Haftfähigkeit der Quarzteilchen mit zunehmender Konzentration entsprechend einer steil ansteigenden Kurve erhöht[2]). Auch bei den in Wasser leicht löslichen Fettsäuren ist es so, daß in konzentrierten Lösungen die Solvathülle der Quarzoberfläche mit zunehmender Konzentration der Fettsäure an Wasser immerhin ärmer und infolgedessen auch dünner wird. Dieser Vorgang hat eine Zunahme der Haftfähigkeit zur Folge.

4. Beachtenswerte Verhältnisse findet man auch bei den isomeren Fettsäuren. Um den Einfluß der Seitenkette auf die Wirksamkeit der Fettsäuren zu untersuchen, haben wir Versuche mit iso-Buttersäure und mit iso-Valeriansäure angestellt.

Wie aus den Zahlenwerten der Dissoziationskonstanten in der Tabelle III hervorgeht, besitzen die genannten isomeren Säuren gleichgroße Dissoziierbarkeit wie die entsprechenden normalen Säuren; trotzdem ist ihre Wirkung auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen unverkennbar kleiner. Wie nämlich die Versuchsergebnisse in der Tabelle IV und in Fig. 3 und 4 zeigen, erhöhen diese Säuren die Haftfähigkeit der Quarzteilchen in kleinerem Maße als die entsprechenden nor-

Tabelle IV. Abreißwinkel von negativ geladenen Quarzteilchen in iso-Buttersäure- und in iso-Valeriansäurelösungen.

c Mol/Liter	α	$\sin\alpha$	c Mol/Liter	α	$\sin\alpha$
iso-Buttersäure.			iso-Valeriansäure.		
0	3,4	0,06	0	3,4	0,06
0,005	7,1	0,123	0,005	4,6	0,079
0,011	7,4	0,128	0,011	4,9	0,085
0,022	7,5	0,130	0,021	5,1	0,089
0,057	6,3	0,109	0,032	5,0	0,087
0,114	7,3	0,127	0,054	5,5	0,096
0,260	7,1	0,123	0,108	5,1	0,089
0,570	6,3	0,109			
1,15	6,2	0,107			
1,95	7,1	0,123			

[2]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **52**, 56 (1930).

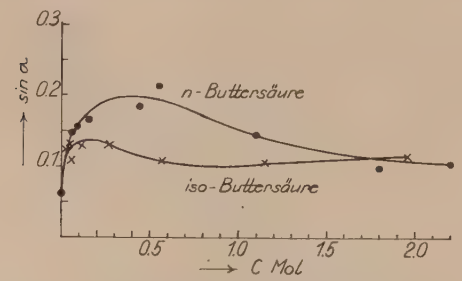


Fig. 3. Abreißwinkel in n-Buttersäure- und in iso-Buttersäure-Lösungen.

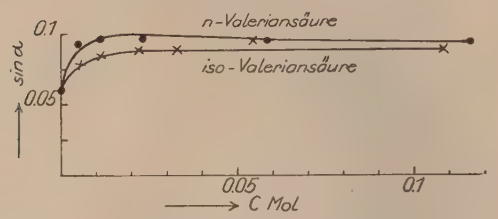


Fig. 4. Abreißwinkel in n-Valeriansäure- und in iso-Valeriansäure-Lösungen.

malen Säuren. Diese Versuchsergebnisse sprechen offenbar gleichfalls dafür, daß es beim Einfluß der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen nicht nur auf die Wirkung der Wasserstoffionen, sondern auch auf die der Säurereste ankommt. Es ist auch der Unterschied zwischen der Wirkung der isomeren und normalen Säuren darauf zurückzuführen, daß die Dicke der Solvathülle durch die verschiedenen isomeren Säuren infolge der Adsorption der Säurereste (bzw. Moleküle) in verschiedenem Maße beeinflußt wird. In den Lösungen der normalen Säuren — indem die normalen Säuren die Haftfähigkeit in größerem Maße beeinflussen — ist die Solvathülle unter sonst gleichen Bedingungen offenbar dünner als in den Lösungen der entsprechenden isomeren Säuren.

5. Dem Wesen nach haben auch die Versuche, die mit Propionsäure und mit Oxy-Propionsäure (Äthyliden-Milchsäure) ausgeführt wurden, zu gleichen Schlußfolgerungen geführt.

Die Ergebnisse in der Tabelle V und in Fig. 5 zeigen, daß die Propionsäure die Haftfähigkeit der Quarzteilchen in kleinen Konzentrationen in größerem Maße erhöht als die Milchsäure. Dagegen ist die erniedrigende Wirkung der Milchsäure auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit größer als die der Propionsäure. Es besteht also in diesem Falle ein besonders auffallender Antagonismus zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der des elektrokinetischen Potentials. Dieser Antagonismus läßt sich gleich-

Tabelle V. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von negativgeladenen Quarzteilchen in Milchsäurelösungen.

c Mol/Liter	α	sin α	u μ/sec/Volt/cm
0	3,4	0,06	— 3,35
0,005	5,8	0,100	— 2,04
0,010	6,5	0,113	— 2,02
0,021	6,5	0,113	— 1,92
0,053	7,1	0,123	— 1,47
0,106	7,6	0,132	— 1,04
0,62	9,2	0,160	— 0,56
1,24	9,8	0,170	negativ
2,48	5,8	0,101	negativ
3,72	6,1	0,106	negativ
4,96	12,2	0,211	
7,44	41,4	0,661	
8,68	63,8	0,897	

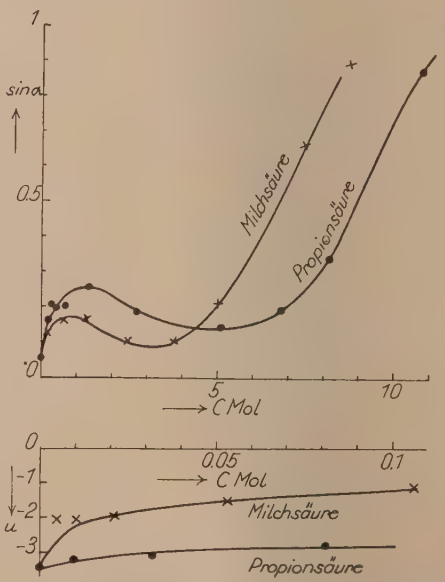


Fig. 5. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit in Propionsäure- und in Milchsäure-Lösungen.

falls auf die Adsorption der Fettsäuremoleküle und damit im Zusammenhang auf die Änderung der Schichtdicke zurückführen. In Milchsäurelösungen ist die Solvathülle offenbar dicker als in Propionsäurelösungen; denn die Milchsäure erhöht — trotz ihrer stärker entladenden Wirkung — die Haftfähigkeit in kleinerem Maße als die Propionsäure.

Es folgt zugleich aus diesen Feststellungen, daß die Wirkung der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen nicht nur von der Länge der Alkylgruppe, sondern auch von den

Substituenten abhängig ist, die in der Alkylgruppe vorhanden sind. Es dürfte der große Unterschied zwischen der Wirksamkeit der Propionsäure und der Milchsäure nicht nur mit der verschiedenen Adsorbierbarkeit, sondern auch mit der verschiedenen Hydratationsfähigkeit dieser Säuren zusammenhängen. Die (OH)-Gruppe ist ja bekanntlich eine stark hydrophile Gruppe, infolgedessen dürfte die Solvathülle der Quarzoberfläche in Milchsäurelösungen unter sonst gleichen Bedingungen wasserreicher — also dicker — sein als in Propionsäurelösungen.

6. Wesentlich andere Verhältnisse haben wir beim positiv geladenen Quarz feststellen können. Positiv geladene Quarzteilchen und Haftplatten haben wir mit Aluminiumnitrat-Lösungen dargestellt. Die Quarzteilchen von gleicher Größe wie bei den vorangehenden Untersuchungen sowie die Haftplatten wurden mit einer 5proz. Aluminiumnitratlösung behandelt, dann mit etwa 6 Liter Wasser gewaschen und nach Abtrocknen schwach geglüht. Die Quarzteilchen, mit denen die kataphoretischen Untersuchungen ausgeführt wurden, haben wir in gleicher Weise behandelt. Der Abreißwinkel der auf diese Weise positiv umgeladenen Quarzteilchen betrug in reinem Wasser einen Wert von etwa 50°. Für die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit haben wir einen Wert von $+2{,}01\ \mu$/sec/V/cm festgestellt. Die Haftversuche wurden vorläufig mit den einfachsten, im Wasser leicht löslichen Fettsäuren ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle VI zusammengestellt. Fig. 6 stellt sie graphisch dar.

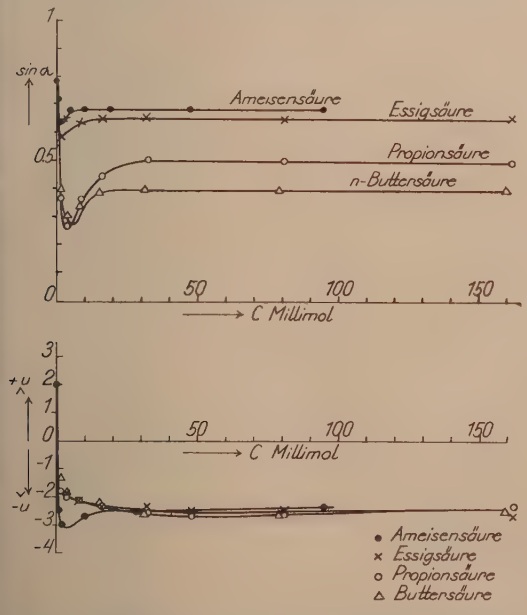


Fig. 6. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von positiv geladenen Quarzteilchen in Fettsäure-Lösungen.

Tabelle VI. Abreißwinkel und kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von positiv geladenen Quarzteilchen in Fettsäurelösungen.

c Millimol/Ltr.	α	sin α	u μ/sec/Volt/cm
	1. Ameisensäure.		
0	51,3	0,780	+ 2,01
0,9	46,7	0,727	— 2,44
1,9	40,1	0,644	— 2,95
4,7	43,0	0,682	— 3,11
9,5	43,2	0,685	— 2,67
19,0	43,1	0,683	— —
28,5	—	—	— 2,50
47,5	43,3	0,685	—
95,0	43,7	0,690	— 2,26
	2. Essigsäure.		
0	51,0	0,777	+ 2,01
1,6	36,0	0,587	— 1,84
3,2	40,6	0,650	— 1,87
8,1	39,8	0,640	— 2,08
16,0	40,9	0,654	— 2,29
32,5	41,2	0,659	— 2,30
48,6	—	—	— 2,49
81,0	40,6	0,650	— 2,46
162,0	41,2	0,659	— 2,63
	3. Propionsäure.		
0	50,2	0,767	+ 2,01
1,6	22,2	0,377	— 1,78
3,2	15,7	0,271	— 1,98
8,1	21,6	0,367	— 2,07
16,2	26,7	0,449	— 2,31
32,5	30,5	0,506	— 2,55
48,7	—	—	— 2,66
81,2	30,5	0,506	— 2,51
162,5	30,0	0,500	— 2,29
	4. n-Buttersäure.		
0	49,8	0,763	+ 2,01
1,5	23,7	0,402	— 1,28
3,1	18,2	0,311	— 1,84
7,9	20,1	0,343	— 2,04
15,0	22,9	0,389	— 2,19
31,0	23,4	0,397	— 2,44
79,5	23,2	0,394	— 2,49
159,0	23,7	0,401	— 2,49

Wie zu ersehen, haben hier sowohl die sin α, c- wie die u,c-Kurven einen ganz anderen Charakter wie beim negativ geladenen Quarz. Die sin α, c-Kurven gehen durch ein Minimum und laufen bei höheren Konzentrationen in einer Horizontale aus. Die Haftfähigkeit ist also oberhalb einer Grenze unabhängig von der Konzentration der

Fettsäure. Die sin α, c-Kurven laufen um so tiefer, der konstante Wert des Abreißwinkels ist also um so kleiner, je höhermolekular die Säure ist. Die u, c-Kurven sind einfache Umladungskurven. Sie gehen bei einer sehr kleinen Konzentration durch den isoelektrischen Punkt, dann zeigen sie eine steile Zunahme der negativen Wanderungsgeschwindigkeit, um sich nach Erreichen eines Maximums im negativen Gebiet wieder zur Abszisse zu neigen. Zwischen der Änderung der Haftfähigkeit und der der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit besteht hier insofern ein Parallelismus, als das Minimum der Haftfähigkeit mit dem Maximum der negativen Wanderungsgeschwindigkeit zusammenfällt. Weniger enge Beziehungen zeigen sich aber zwischen diesen zwei Eigenschaften, wenn man die Wirkungen der verschiedenen Säuren miteinander vergleicht. Während nämlich die verschiedenen Säuren in ihrer Wirkung auf die Haftfähigkeit einen bedeutsamen Unterschied untereinander zeigen, beeinflussen sie die Wanderungsgeschwindigkeit — insbesondere bei höheren Konzentrationen — nahezu in gleichem Maße.

Es lassen sich ohne besondere Schwierigkeiten diese Verhältnisse erklären. Dominierend ist hier offenbar die Wirkung der Säurereste. Die Säurereste werden an positiv geladenem Quarz unmittelbar adsorbiert und es tritt infolgedessen zunächst eine Entladung der Quarzteilchen ein. Mit zunehmender Konzentration der Fettsäure nimmt auch die adsorbierte Menge der Fettsäuremoleküle zu und dies verursacht eine Aufladung im negativen Gebiet. Daß es sich hier nicht etwa um eine Herablösung der positiv aufladenden Aluminiumionen durch die Fettsäuren handelt, beweist die Feststellung, daß die Quarzteilchen, die mit Aluminiumnitrat positiv und dann mit verdünnten Fettsäurelösungen negativ umgeladen werden, durch Auswaschen mit Wasser wieder positive Ladung erhalten. Dies beweist also, daß bei den durch Fettsäuren negativ umgeladenen Quarzteilchen die innere Beladung der elektrischen Doppelschicht aus Fettsäureresten besteht. Die äußere Beladung bilden freilich die Wasserstoffionen.

Es erhebt sich nun die Frage, inwiefern lassen sich aus den angeführten Versuchsergebnissen auf die Art der Anlagerung der Fettsäuremoleküle an positiv geladene Quarzoberflächen Schlußfolgerungen ziehen. Vielsagend ist in dieser Beziehung der Befund, daß die Haftfähigkeit bei höheren Fettsäurekonzentrationen einen konstanten Wert erreicht und daß dieser konstante Wert mit zunehmender Molekülgröße abnimmt. Wird daneben noch die Tatsache berücksichtigt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Säuren — insbesondere bei höheren Konzentrationen — keinen wesentlichen Unterschied aufweist, so ist es kaum zu bezweifeln, daß für die Haftfähigkeit bei höheren Fettsäurekonzentrationen vorwiegend die Dicke der Adsorptionsschicht entscheidend ist. Die Unabhängigkeit der Haftfähigkeit von der Konzentration deutet zugleich dahin, daß bei höheren Fettsäurekonzentrationen eine Adsorptionssättigung eintritt und somit eine Adsorptionsschicht bzw. eine Solvathülle von bestimmter maximaler Dicke zustande kommt. Die maximale Dicke der Solvathülle ist offenbar um so größer, je höhermolekular die Fettsäure ist, denn die von der Konzentration unabhängige Haftfähigkeit nimmt mit zunehmender Molekülgröße ab. Das Zustandekommen einer Adsorptionsschicht von bestimmter Dicke, die zugleich eine negative Ladung der Quarzoberfläche verleiht, dürfte auf zweierlei Weise erklärt werden. Einmal dürfte angenommen werden, daß sowohl die entladend wie die aufladend wirkenden Fettsäuremoleküle unmittelbar an der positiv geladenen Quarzoberfläche derart adsorbiert werden, daß die Alkylgruppe an der Quarzoberfläche verankert wird, während die stark hydrophile —COOH-Gruppe in das Wasser taucht. In diesem Falle würde also bei der Sättigung eine monomolekulare Schicht zustande kommen.

Die zweite Möglichkeit dürfte darin bestehen, daß sich eine bimolekulare Schicht ausbildet, in der die Fettsäuremoleküle etwa derart orientiert wären, wie es von Müller[3]) und seinen Mitarbeitern, ferner von Trillat[4]) bei dickeren Schichten von höheren Fettsäuren an festen Unterlagen festgestellt wurde. Die entladend wirkenden Fettsäuremoleküle würden in diesem Falle mit der Karboxylgruppe an der positiv geladenen Quarzoberfläche haften. Es dürfte sich eventuell auch ein Aluminiumsalz bilden. Die aufladend wirkenden Fettsäuremoleküle würden sich dann an diese erste — isoelektrische — Schicht derart anlagern, daß sich ihre Methylgruppen mit den endständigen CH_3-Gruppen der ersten Schicht verknüpfen würden. Bei der negativ geladenen Oberfläche würden also auch in diesem Falle die COOH-Gruppen nach

[3]) A. Müller, J. chem. Soz. **123**, 2043 (1923); A. Müller und Shearer, Sci. Progr. **20**, 450 (1926); vgl. auch Piper, Malkin und Austin, J. chem. Soc. **127**, 2310 (1926).

[4]) Trillat, Ann. Physique (10) **63**, 3 (1926); vgl. auch Thibaut, C. r. **184**, 96 (1927); Nature **119**, 852 (1927).

außen stehen. Die Größe der negativen Ladung würde also in beiden Fällen durch die Dissoziierbarkeit der COOH-Gruppen der adsorbierten Fettsäuremoleküle bestimmt. Welche dieser zwei Möglichkeiten in Wirklichkeit besteht, läßt sich jedenfalls aus den angeführten Untersuchungsergebnissen nicht entscheiden. Diesbezüglich nähere Anhaltspunkte zu erhalten, ist die Aufgabe der weiteren Untersuchungen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Haftfähigkeit von homodispersen Quarzteilchen in wässerigen Lösungen der Fettsäuren von dem Gesichtspunkte aus untersucht, inwiefern ein charakteristischer Unterschied zwischen den starken und den schwachen Elektrolyten bezüglich der Wirkung auf die Haftfähigkeit besteht und inwiefern sich aus der Änderung der Haftfähigkeit auf die Struktur der Adsorptionsschicht Schlußfolgerungen ziehen lassen. Die Untersuchungen wurden mit negativ geladenen und mit positiv umgeladenen Quarzteilchen ausgeführt. Positiv geladene Quarzteilchen wurden mit Aluminiumnitratlösung dargestellt.

2. Es wird gezeigt, daß die Fettsäuren die Haftfähigkeit der negativ geladenen Quarzteilchen wesentlich anders beeinflussen als die starken Mineralsäuren. Während die starken Säuren den Abreißwinkel der Quarzteilchen mit zunehmender Konzentration entsprechend einer parabelartigen Kurve erhöhen, ergeben sich bei den Fettsäuren sin α, c-Kurven, die ein Maximum und ein Minimum durchlaufen. Die sin α, c- Kurven verschieben sich mit zunehmender Molekülgröße der homologen Fettsäuren in der Richtung kleinerer Konzentrationen, und es liegt sowohl das Maximum wie das Minimum der sin α, c-Kurven um so tiefer, je höhermolekular die Fettsäure ist.

3. Aus den Ergebnissen der mit den Haftversuchen parallel ausgeführten kataphoretischen Messungen wird gefolgert, daß nur bei kleinen Konzentrationen der Fettsäuren — etwa bis zum Maximum der sin α, c-Kurven — eine einfache Ionenwirkung bei der Änderung der Haftfähigkeit vorliegt. Nur in diesem Gebiet besteht ein Parallelismus zwischen der durch die Wasserstoffionen bewirkten Entladung und der Zunahme der Haftfähigkeit. Bei mittleren Konzentrationen, d. h. im Gebiete des Minimums der sin α-c-Kurve hat man mit einer Abnahme der Haftfähigkeit infolge der Zunahme der Dicke der Solvathülle zu tun. Die Zunahme der Dicke der Solvathülle erfolgt infolge der Adsorption der Fettsäuremoleküle. Die Solvathülle ist unter sonst gleichen Bedingungen um so dicker, je höhermolekular die Fettsäure ist. Bei der zweiten Zunahme der Haftfähigkeit in hochkonzentrierten Fettsäurelösungen handelt es sich vorwiegend um eine zunehmende Dehydratation der Solvathülle.

4. Es wird gezeigt, daß die normalen Säuren die Haftfähigkeit in kleinen Konzentrationen in kleinerem Maße erhöhen und in mittleren Konzentrationen in kleinerem Maße erniedrigen als die entsprechenden isomeren Säuren. Daraus wird gefolgert, daß die Adsorptionsschicht — bzw. die Solvathülle — bei den normalen Säuren dünner ist als bei den entsprechenden isomeren Säuren.

5. Die Ergebnisse der mit Milchsäure ausgeführten Untersuchungen zeigen, daß Substitutionen in der Alkylgruppe die Wirksamkeit der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit der Quarzteilchen wesentlich beeinflussen. Die Milchsäure erhöht die Haftfähigkeit in kleineren Konzentrationen in kleinerem Maße als die Propionsäure. Dagegen ist die entladende Wirkung der Milchsäure größer als die der Propionsäure. Auch dieser Antagonismus deutet dahin, daß bei der Einwirkung der Fettsäuren auf die Haftfähigkeit — insbesondere bei mittleren Konzentrationen — überwiegend die Änderung der Schichtdicke entscheidend ist.

6. Der positiv geladene Quarz zeigt ein wesentlich anderes Verhalten. Die Haftfähigkeit der positiv geladenen Quarzteilchen an ebenfalls positiv geladener Quarzwand nimmt mit zunehmender Konzentration der Fettsäuren bis zu einem Minimum ab, dann nimmt sie mit weiterer Zunahme der Konzentration zu, um einen konstanten Wert zu erreichen. Die sin α, c-Kurven verlaufen um so tiefer und der Endwert des Abreißwinkels ist um so kleiner, je höhermolekular die Säure ist. Die kataphoretischen Messungen zeigen, daß die positiv geladenen Quarzteilchen bereits in sehr verdünnten Fettsäurelösungen negativ umgeladen werden. Die u, c-Kurven gehen durch den isoelektrischen Punkt, dann zeigen sie ein Maximum im negativen Gebiet, das mit dem Minimum der Haftfähigkeit zusammenfällt, um sich wieder zu der Abszisse zu neigen.

7. Die festgestellten Verhältnisse bei positiv geladenen Quarzteilchen erklären sich mit der Adsorption der Fettsäuremoleküle. Es wird experimentell bewiesen, daß die negative Umladung der positiv geladenen Quarzteilchen durch verdünnte Fettsäuren ein reversibler Vorgang ist. Daraus folgt, daß bei den negativ umgeladenen

Quarzteilchen eine elektrische Doppelschicht zustandekommt, deren innere Beladung die Fettsäurereste bilden. Die Tatsache, daß die Haftfähigkeit bei höheren Konzentrationen einen konstanten Endwert zeigt, deutet dahin, daß sich bei höheren Konzentrationen eine Adsorptionsschicht von bestimmter Dicke ausbildet, deren Dicke um so größer ist, je höhermolekular die Fettsäure ist. Es werden zum Schluß theoretische Überlegungen bezüglich der Struktur der Adsorptionsschichten an positiv geladener Quarzoberfläche angeführt.

Der isoelektrische Punkt von Mischungen von Gelatine mit Aminosäuren.

Von Raphael Ed. Liesegang.
(Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.)

Bringt man eine etwa 10proz. Gelatinelösung in ein Reagensglas und überschichtet man sie nach dem Erstarren mit einer etwa 5proz. HCl oder H_2SO_4, so entdeckt man nach einiger Zeit in einigem Abstand von der Oberfläche eine schmale, stärker lichtbrechende Lage. Beim Weiterdiffundieren rückt diese Zone weiter nach unten.

Es war zu vermuten, daß hier die Säuerung p_H 4,7 erreicht, also den isoelektrischen Punkt der Gelatine.

Versetzt man die Gelatine vorher mit dem Merck'schen Universal-Indikator, so zeigt sie eine gelbe Färbung (p_H 5,5 bis 6,0). Oder man kann sie durch geringe NaOH-Zusätze grasgrün (p_H 7,0) bis blaugrün (p_H 8,0) machen. Ist die stärker lichtbrechende Zone erkennbar, so zeigt sie sich im untersten Teil des Rot. Das weist auf p_H 4,7 hin. Auch bei der umgekehrten Versuchsanordnung kann man das erreichen, d. h. wenn man die Gallerte stärker sauer gemacht hatte und verdünnte NaOH eindiffundieren ließ.

Je nach dem Konzentrationsverhältnis von Säure und Alkali, auch je nach der Länge des Diffusionsweges ist die Farbenverteilung in der Gallerte sehr verschieden. Es kann vorkommen, daß Rot und Grün unvermittelt zusammenstoßen. In anderen Fällen lagert sich eine außerordentlich schmale gelbe Zone dazwischen. Dieses Gelb kann breiter werden, so daß man auf der Länge des Reagensglases die ganze Stufenfolge der Merck'schen Tabelle von Rot, Orange, Gelb, Grün, Blaugrün hat.

In einem Fall wie dem letzteren ist die isoelektrische Zone deshalb nicht oder kaum zu entdecken, weil der Bezirk von p_H 4,7 zu sehr verlängert ist. Ein rascherer Übergang der Farben ist also günstiger.

Wie verhält sich eine Gelatinegallerte, die einen Stoff von anderem isoelektrischem Punkt enthält? Werden zwei stärker lichtbrechende Zonen auftreten?

In einer warmen gesättigten Lösung von Asparaginsäure wurden 10 Proz. Gelatine gelöst und damit die Versuche wie bisher durchgeführt. Der isoelektrische Punkt dieser Aminosäure liegt bei p_H 3,0. Wartet man zuerst einige Stunden mit der Überschichtung von Säure oder Alkali, so fällt es auf, daß die zuerst rote Farbe in Gelb übergeht. Der saure Charakter der Aminosäure läßt also in Berührung mit der Gelatine allmählich nach. Es ist da irgend eine Umsetzung zu vermuten.

Es gelang bisher nicht, die beiden stärker lichtbrechenden Zonen zu finden. Auch die bei p_H 4,7 zeigte sich nicht. Dafür trat jedesmal (vorausgesetzt, daß der Farbenverlauf nicht zu weit herausgezogen war) ein Streifen bei etwa p_H 6,0, also im Gelb ein. Er ist besonders deutlich, wenn nur eine sehr schmale gelbe Zone zwischen Rot und Grün liegt.

Fast das Gleiche zeigt sich, wenn man die Asparaginsäure durch p-Aminobenzoesäure ersetzt, deren isoelektrischer Punkt bei p_H 2,3 liegt.

Formaldehyd-Zugabe zu den Mischungen hat anscheinend keinen Einfluß auf den isoelektrischen Punkt und seine Verschiebung. Das ist technisch deshalb wertvoll, weil hier eine bakterielle Zersetzung der Aminosäuren ausgeschlossen ist, und eine Sterilisation durch Hitze die Gelatine zu sehr abbauen würde.

Zusammenfassung.

Diffusionsversuche in Gallerten deuten darauf hin, daß Asparaginsäure und p-Aminobenzoesäure mit Gelatine Verbindungen eingehen, deren isoelektrischer Punkt im weniger sauren Gebiet liegt als die isoelektrischen Punkte der Einzelbestandteile.

Über Zellulose-Neutralsalzlösungen.*)

Von H. Erbring und H. Geinitz.

(Aus der Kolloidabteilung des Phys.-chem. Instituts der Universität Leipzig.)

Einleitung.

1. Lange Zeit hielt man Schweizer's Reagens, eine Lösung von Kupferhydroxyd-Ammoniak[1]), für das einzige Lösungsmittel für native Zellulose. Auch heute noch — 80 Jahre nach seinem Auffinden — ist die Auflösung der Zellulose in diesem Lösungsmittel neben der Xanthogenierung einer der wichtigsten Prozesse für die technische Verarbeitung der Zellulose. Zwar hat die Forschung zeigen können, daß es auch andere Lösungsmittel für Zellulose gibt. Diese besitzen jedoch bisher nur geringes technisches Interesse. Wohl aber hat ihr Studium dazu beigetragen, über den Lösungszustand der Zellulose uns wichtige Aufschlüsse zu geben.

So erkannte man, daß auch anorganische Basen und Säuren bestimmter Konzentration Zellulose zu lösen imstande sind. Erst in letzter Zeit wurden die Lösungseigenschaften von Mineralsäure wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure usw.[2]) auf Zellulose eingehender studiert und die Bedingungen festgelegt, unter welchen diese Zellulose zu lösen vermögen. Es stellte sich heraus, daß der Reaktionsverlauf über ein Quellungsstadium geht; die Lösungen selbst besitzen ausgesprochen kolloide Eigenschaften. Auch organische Basen, wie z. B. die großmolekularen quaternären Ammoniumbasen, konnten von Th. Lieser[3]) kürzlich als Zelluloselösungsmittel verwendet werden. Vor allem liegt im technischen Schrifttum noch eine weitere große Zahl von Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen vor, über die jedoch bisher nur wenig mehr als die Patentschriften selbst bekannt sind. Es sei in diesem Zusammenhang auf das ausführliche und Vollständigkeit beanspruchende Werk von O. Faust[4]) hingewiesen.

Zellulose ist jedoch nicht nur in den Lösungsmitteln löslich, in oder mit denen sie sich zu hydrophilen, salzartigen Verbindungen kolloider Beschaffenheit umsetzt, wie dies z. B. bei Kupferoxyd—Ammoniak oder Schwefelkohlenstoff—Alkali oder auch bei den kürzlich untersuchten Mineralsäuren der Fall ist. Sondern sie löst sich auch auf in gesättigten oder nahezu gesättigten Lösungen bestimmter Neutralsalze, für die man bisher noch nicht spezifische Reaktionsmechanismen hat angeben können.

Es ist schon lange bekannt, daß z. B. Chlorzinklösungen die Fähigkeit besitzen, in kleinen Konzentrationen quellend, in höheren Konzentrationen quellend und lösend auf Zellulose einzuwirken. Schon im Jahre 1859 ließ sich Th. Taylor diese Tatsache durch das Brit. P. 787 schützen. In der Folgezeit sind diese Lösungen wiederholt zur Gewinnung von Kunstseidefäden herangezogen worden[5]). Auch Mischlösungen von Zinksalzen mit anderen Salzen wie Erdalkalichloriden sind bereits seit längerem als Lösungsmittel für Zellulose bekannt. Während man bis dahin jedoch geneigt sein konnte, den Auflösungsvorgang auf eine spezifisch lösende Wirkung der Zinksalze zurückzuführen, war man hierzu nicht mehr in der Lage nach den Untersuchungen von Dubosc[6]), der wohl als erster angibt, daß Zellulose auch von anderen wässerigen Salzlösungen, wie z. B. Ammonium-, Kalium-Natrium-, Barium- und Kalziumrhodanid-Lösungen gelöst würde. Dieser Befund wurde kurze Zeit später von H. G. Deming[7]) bestätigt.

Erst in neuerer Zeit hat man sich dem wissenschaftlichen Studium dieser Zellulose-Neutralsalzlösungen eingehender zugewandt. Hier war es vor allem P. P. v. Weimarn[8]), der Versuche mit verschiedenartigsten Salzlösungen durchführte. Auf Grund dieser Versuche kommt er zu dem Schluß, daß „jede beliebige Zelluloseart in einen gallert-plastischen Zustand, sowie in den Zustand einer dispersoiden Lösung durch einfache Bearbeitung mittels wässeriger Salzlösungen übergeführt werden kann, wenn gewisse Bedingungen betreffend Konzentration, Druck, Temperatur

*) Unter Benutzung der Dissertation von H. Geinitz.

[1]) Schweizer, J. prakt. Chem. **1857**, 109.

[2]) A. af Ekenstam, Über die Zelluloselösungen in Mineralsäuren (Lund 1936); daselbst ausführliche Literaturangaben.

[3]) Th. Lieser und E. Beckzyck, Ann. Chem. **522**, 56 (1936); Chem.-Ztg. **60**, 387 (1936).

[4]) O. Faust, Zelluloseverbindungen und ihre besonders wichtigen Verwendungsgebiete (Berlin 1935).

[5]) DRP. 118836 (1899); 118837 (1900); Brit. P. 28712 (1904) u. a.

[6]) Dubosc, Z. Farben- u. Textilchem. **5**, 394 (1906); Z. angew. Chem. **19**, 689 (1906).

[7]) H. G. Deming, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1515 (1911).

[8]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **11**, 41 (1912); **29**, 197, 198 (1921); **36**, 338 (1925); **42**, 43 (1927); **44**, 39, 163, 212 (1928); Cellulosechemie **8**, 37 (1927).

und Einwirkungsdauer, welche von der Natur des Salzes abhängig sind, eingehalten werden."

R. O. Herzog und F. Beck[9]), die von Weimarn's Versuche wiederholten, konnten sich dieser allgemeinen Formulierung allerdings nicht anschließen. Sie führen an, daß das Lösevermögen konzentrierter Lösungen auf Zellulose als eine Funktion der Hydratation der Ionen anzusehen ist, aus denen sich das Salz zusammensetzt. Nur bei genügend großer Ionenhydratation, und zwar unter Addierung der Wirkung von Kation und Anion, sollen löslichkeitsvermittelnde Eigenschaften auf Zellulose resultieren. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß als bestes Lösungsmittel unter den Erdalkalisalzlösungen das Kalziumsalz zu nennen ist und hiervon wieder das Rhodanid, entsprechend den bekannten Hydratationsreihen: Ba<Sr<Ca und Cl<Br<J<CNS. Allerdings wandte sich v. Weimarn gegen diese prinzipielle Einschränkung, ebenso wie gegen die Behauptungen von C. Schwalbe[10]), E. Heuser[11]) u. a., die Weimarn's Beobachtungen gleichfalls nicht bestätigen konnten, indem er anführt, daß auch gesättigte Natrium- oder Bariumchloridlösungen unter genügend hohem Druck und entsprechend hoher Temperatur Zellulose zu lösen vermögen. Auf der anderen Seite wiesen die genannten Autoren darauf hin, daß hier nur „bedingt" von einer einfachen „Lösung" der Zellulose gesprochen werden kann. Die Gelb- oder Braunfärbung und ebenso das Reduktionsvermögen mancher v. Weimarn'scher Lösungen gegenüber Fehling'scher Lösung weisen offensichtlich auf Zersetzungsprodukte der Zellulose hin. Die Einwirkung der zuletzt genannten Salztypen unter den angewandten extremen Bedingungen verläuft daher keineswegs schonend auf die Zellulose, sondern es bilden sich hydrolytische Abbau- oder Zersetzungsprodukte, so daß von einem normalen „Auflösungsvorgang" hier nicht mehr die Rede sein kann. Dagegen bleibt es das Verdienst v. Weimarn's, generell das Problem und das Studium der Auflösbarkeit von Zellulose in Neutralsalzlösungen als erster systematisch angefaßt zu haben.

Auch von anderer Seite hat man sich in der letzten Zeit wiederholt mit dem Problem der Zellulose-Neutralsalzlösungen befaßt. Allerdings handelt es sich jedoch bei diesen Versuchen zumeist nur um den Nachweis der Wirkung einiger spezieller Salztypen, wie z. B. Kalziumrhodanid, Zinkchlorid, Berylliumchlorid, Berylliumperchlorat u. a. oder nur um allgemein orientierende Versuche. Eine nähere Analyse der Lösungen ist nicht durchgeführt. Es seien hier erwähnt die Arbeiten von C. Croß und E. Bevan[12]), C. Schwalbe[13]), E. Heuser[14]), R. O. Herzog[15]), H. E. Williams[16]), H. G. Deming[17]), W. Hönsch[18]), K. Letters[19]), A. Dobry[20]), S. Bodfors[21]) u. a.

Im folgenden wird der Auflösungsvorgang von Zellulose in Salzlösungen nochmals eingehender studiert. Insbesondere werden die erhaltenen Lösungen auch in kolloidchemischer Hinsicht quantitativ gekennzeichnet durch Messung des Bodenkörpereffektes, der Viskosität der Lösungen, der Strukturviskosität, der Adsorption usw.

Allgemeiner Verlauf des Lösungsvorganges von Zellulose in $Ca(CNS)_2$-Lösung.

2. Die zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Salze waren reinste Präparate von Schering-Kahlbaum. Als Zellulose-Material diente Filtrierpapier von Schleicher & Schüll Nr. 595 und gelegentlich gereinigte Baumwollinters. Das Filtrierpapier wurde zuvor gleichfalls durch längeres Behandeln mit siedendem destillierten Wasser gereinigt und anschließend getrocknet. Die Versuche wurden begonnen mit wässeriger Kalziumrhodanidlösung als Lösungsmittel.

Durch Vorversuche wurde zunächst festgelegt, welche Temperaturen, Erhitzungszeiten, Konzentrationen usw. für den Auflösungsprozeß erforderlich waren. Es wurde gefunden, daß sich hierfür eine 66proz. Kalziumrhodanidlösung bei Erhitzung im Ölthermostaten auf 125° besonders gut eignet. Der Vorgang verläuft im einzelnen folgendermaßen: Die Zellulose quillt zunächst, die Quellung nimmt zu und schließlich tritt nach genügender Auflockerung des Gelgerüstes Lösung ein. Der Versuchsverlauf sei an folgendem Beispiel näher beschrieben.

[9]) R. O. Herzog und F. Beck, Z. physiol. Chem. **111**, 287 (1920).
[10]) C. Schwalbe, Färber-Ztg. **1913**, 436.
[11]) E. Heuser, Kunststoffe **1915**, 126.
[12]) C. Croß und E. Bevan, Cellulose. (London 1908).
[13]) C. Schwalbe, loc. cit.
[14]) E. Heuser, Zellulose-Chemie, 3. Auf.l (Berlin 1927), 64, 178.
[15]) R. O. Herzog, loc. cit.
[16]) H. E. Williams, Manchester Memoirs **65**, 12 (1921).
[17]) H. G. Deming, loc. cit.
[18]) W. Hönsch, Melliands Textilber. **13** I, 84 (1932).
[19]) K. Letters, Kolloid-Z. **58**, 232 (1923).
[20]) A. Dobry, Bullet. de la Soc. chim. de France **1936**, 312.
[21]) S. Bodfors, Z. physik. Chem. **124**, 66 (1926).

Filtrierpapier wird in kleinen Schnitzeln in konzentrierte Kalziumrhodanidlösung (66 Proz.) eingetragen, die sich in einem Erlenmeyer befindet. Das Kölbchen wird hierauf in ein Ölbad gehängt und dieses langsam angeheizt. Nach jeweils 5 Minuten wird geprüft, wie weit die Veränderung des Papiers fortgeschritten ist. Bei 60° beginnt die Quellung deutlich bemerkbar zu werden. Diese nimmt mit weiterer Steigerung der Temperatur extrem zu. Es findet eine starke Auflockerung der Papierstruktur und Verfilzung der einzelnen Schnitzel statt. Das Ganze macht den Eindruck eines stark gequollenen voluminösen, nur lose zusammenhängenden Gels. Wenn die Zelluloseeinwaage[22]) klein ist, etwa 0,2 Proz., so ist der Auflösungsvorgang nach insgesamt 40 Minuten beendet, gerechnet vom Anfangsstadium der Erhitzung. Die Temperatur beträgt nach dieser Zeit 104° C. Die Lösung selbst ist vollkommen durchsichtig und nicht verfärbt. Steigen die Zellulosekonzentrationen, so beansprucht der Auflösungsvorgang eine längere als die angegebene Zeit. Bei zu langen Erhitzungszeiten beginnen die Lösungen sich allmählich zu verfärben, zunächst gelblich, dann bräunlich, trotzdem aber völlig klar bleibend. Offensichtlich treten nunmehr Abbau- bzw. Zersetzungsreaktionen ein, die die beobachteten schwachen Verfärbungen verursachen. So ergeben 0,6 Proz. Zellulose enthaltende Lösungen nach einer Stunde bereits bräunliche Verfärbungen (die Temperatur betrug hiernach 125°), während geringer konzentrierte Lösungen wie erwähnt durchaus noch klare, unverfärbte Lösungen darstellen.

Bei Zimmertemperatur tritt auch nach Wochen keine Lösung der Zellulose ein. Zwar findet in diesem Falle nach kurzer Zeit Quellung statt, die jedoch nach 8 Wochen noch nicht zur Lösung geführt hatte.

Einfluß der $Ca(CNS)_2$-Konzentration.

3. Bringt man Zellulose in Wasser, so beobachtet man eine nur mit einer geringen Faserverbreiterung verknüpfte schwache Quellung. Fügt man dem Wasser geringe Mengen $Ca(CNS)_2$ hinzu, so tritt eine beträchtliche Steigerung der Quellung auf. Geht man schließlich zu genügend hohen Kalziumsalzkonzentrationen, so geht die Zellulose nach Durchlaufen der vorher stattfindenden Quellung in Lösung[23]). Es liegt daher auf der Hand, den Konzentrationseinfluß des Kalziumsalzes näher zu untersuchen, insbesondere die Lösungsschwelle des Salzes genauer festzulegen.

0,4 g Zellulose wurden in $Ca(CNS)_2$-Lösung verschiedener Konzentration vorsichtig im Thermostaten erhitzt. Bis zu einer Konzentration von 48,1 Proz. $Ca(CNS)_2$ trat keinerlei Lösung der Zellulose ein, auch nicht nach einer fünfstündigen Erhitzung bei 125°. Die Einwirkung geht nur bis zu einem bestimmten Quellungszustand der Zellulose. Bei einer Konzentration von 54,4 Proz. dagegen tritt Lösung ein. Mit weiterer Zunahme der Kalziumsalz-Konzentration nimmt die für den Auflösungsvorgang notwendige Erhitzungszeit ab, so daß in 70proz. Lösungen Dispergierung und Auflösung der Zellulose bereits in wenigen Minuten beendet ist. Es ist anzunehmen, daß die für die Auflösung der Zellulose erforderliche Grenzkonzentration an $Ca(CNS)_2$ wenig unterhalb der untersuchten 54,5proz. Lösung liegt, etwa bei 52—54 Proz.

Die an Zellulosegehalt konstanten, an $Ca(CNS)_2$ dagegen variierenden Zellulose—$Ca(CNS)_2$-Lösungen wurden viskosimetrisch untersucht. Aus der Kenntnis des Verhaltens der Viskosität der Lösungen ist es möglich festzustellen, ob und wie eine Veränderung der Kalziumsalzkonzentration den Lösungszustand der Zellulose beeinflußt.

Es wurden die 0,4proz. Zelluloselösungen in Anwesenheit drei verschiedener $Ca(CNS)_2$-Konzentrationen untersucht. Als Viskosimeter diente das Höppler-Viskosimeter in Verbindung mit einem Ultrathermostaten, der die Temperatur auf 0,005° konstant hält. Die Viskositäten wurden bei 40, 60 und 80° gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten.

Tabelle I.

Konz. d. $Ca(CNS)_2$-Lösg. in Gew.-Proz. wasserfreies Salz	Viskosität (rel.) bei 40°	60°	80°
54,9	30,0	18,0	9,1
62,9	35,6	22,1	9,6
70,3	nicht meßbar (Gel)	20,54	8,9

Die Tabelle zeigt, daß mit zunehmender Konzentration an $Ca(CNS)_2$ bei tieferliegenden Temperaturen die relativen Viskositäten (Kugelfallzeiten der Lösung dividiert durch Kugelfallzeit

[22]) Unter Zellulose sei, wenn nicht anders erwähnt, stets Filtrierpapier Schleicher & Schüll Nr. 595 verstanden.

[23]) P. P. v. Weimarn 36, Kolloid-Z., (Zsigmondy-Festband) 103 (1925); siehe hier auch den mikroskopisch verfolgten Verlauf der Auflösung der Zellulose.

des Lösungsmittels), und (da es sich bei den vorliegenden Systemen um Lösungen gleicher Zellulosekonzentration, also um Lösungen gleicher Grundmolarität handelt) auch die reduzierten Viskositäten (η spez./c) zunehmen. Dies führt zu der Annahme, daß wir zwischen den Zellulose-Ca $(CNS)_2$-Komplexen mit starken Aggregationskräften zu rechnen haben, die sich als abhängig erweisen von der $Ca(CNS)_2$-Konzentration. In den gleichkonzentrierten Zelluloselösungen liegen somit in dem untersuchten Bereich je nach der Konzentration des $Ca(CNS)_2$ verschiedene Lösungszustände der Zellulose vor.

Das Bild ändert sich dagegen bei genügend hoher Temperatur. Wir erhalten hier einen von der $Ca(CNS)_2$-Konzentration unabhängigen, praktisch konstanten Viskositätswert. Es darf daher angenommen werden, daß bei diesen Temperaturen die Zellulose in maximaler Dispergierung vorliegt.

Einfluß der Zellulose-Konzentration.

4. Orientierende Versuche zeigten, daß der Konzentrationseinfluß der Zellulose auf die Viskosität sehr erheblich ist. Die Viskositäts-Konzentrationskurven entsprechen in ihrem steilen Anstieg einem Verlauf, wie er bei Kolloiden besonders ausgeprägter lyophiler Beschaffenheit angetroffen wird. Die Viskositätswerte steigen in einem Konzentrationsbereich von 0,1—0,6 Proz. Zellulose von η rel. $\sim$ 2 bis $\sim$ 22.

Als Ausgangslösung diente eine 66proz. $Ca(CNS)_2$-Lösung. Es wurden steigende Mengen Zellulose eingewogen und die Kölbchen gleichmäßig im Ölbad bis zur Lösung erhitzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur 125° nicht überstieg. Nach Beendigung des Auflösungsvorganges wurden sämtliche Kölbchen nachtariert und eventuell verdampftes Wasser zugegeben (auch bei allen anderweitigen Versuchsansätzen wurde stets in gleicher Weise verfahren), es fehlten jedoch durchweg nur wenige Tropfen. Die Erhitzungszeit betrug 45 Minuten. Die Viskositäten wurden gleichfalls im Höppler-Viskosimeter unter Mitverwendung eines Ultrathermostaten gemessen. Sie wurden ebenfalls bestimmt bei 40, 60 und 80°.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

g Zellulose in 100 g $Ca(CNS)_2$-Lösung	Viskosität (rel.) 40°	60°	80°
0,1046	2,66	2,27	1,89
0,2090	6,51	4,99	3,81
0,3027	13,42	9,56	6,58
0,4034	12,10	8,92	6,47
0,5056	19,53	14,54	9,10
0,6000	nicht meßbar (Gel)	22,80	15,48
0,3027	—	23,90	14,36
0,4025	—	18,62	12,50

Man beobachtet, wie die Viskositätswerte bei Zunahme der Zellulose-Konzentration zunächst stark zunehmen. Bei einer Konzentration von c_{Zell} = 0,3 Proz. erhalten wir jedoch ein Maximum. Diese Anomalie des Kurvenverlaufs erstreckt sich bis zu einer Konzentration von 0,4 Proz. Oberhalb dieses Wertes steigen die Viskositäten wieder wie zuvor stark an.

Besser noch wird der Gesamtverlauf veranschaulicht durch Figur 1. Wir sehen, wie das Maximum mit Erhöhung der Temperatur schwächer wird, jedoch nicht völlig verschwindet. Der nachfolgende Anstieg der Viskositätswerte verläuft sehr steil. Auch die Absolutwerte liegen ziemlich hoch. Ohne Zweifel ist man wohl berechtigt, als Grund für die beiden letzteren Tatsachen anzunehmen, daß durch das an den Zellulose-Kolloidteilchen adsorbierte oder mit diesen durch chemische Bindung gekoppelte Kalziumrhodanid ersteren eine starke Hydratation vermittelt wird, wie dies auch schon von P. P. v. Weimarn angenommen wurde[24]). Die Teilchen müssen aber außerdem mit Zunahme der Konzentration sehr schnell infolge gegenseitiger Vernetzung, Schwarmbildung oder dergleichen weitere Flüssigkeitsanteile immobilisieren können, entsprechend dem beobachteten steilen Viskositätsanstieg.

Das Maximum bei mittlerer Zellulose-Konzentration wurde hingegen völlig unerwartet angetroffen. Natürlich wurde zunächst daran gedacht, den Grund in einer verschiedenartigen thermischen Behandlung der Systeme zu suchen, da sich herausgestellt hatte, daß die Viskosität der erhaltenen Zelluloselösungen abhängig ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit, der Erhitzungsdauer usw., also von Faktoren, die einen mehr oder weniger starken Abbau sowohl der Zellulosemizellen als auch des Zellulosemoleküls verursachen können. Anderseits wurden die verschiedenen untersuchten Zelluloselösungen völlig gleichartig behandelt, so daß die beobachtete verschieden starke Dispergierungsaktivität der gleich konzentrierten $Ca(CNS)_2$-Lösung nur mit der unterschiedlichen Zellulosekonzentration verknüpft sein kann. Bei einer Nachprüfung des

[24]) P. P. v. Weimarn, loc. cit.; siehe auch K. Heß, Chemie der Zellulose (Leipzig 1928), 346.

Effektes stellte es sich heraus, daß die gleiche Anomalie wieder angetroffen wurde. Es wurde hierbei die thermische Behandlung extrem vorsichtig durchgeführt, und zwar wurden insbesondere die den absteigenden Ast der Kurve darstellenden Systeme, also 0,3- und 0,4proz.-Lösungen, nochmals untersucht. Auch bei diesen Versuchen lag die Viskosität der höher konzentrierten Lösung unterhalb der der weniger konzentrierten, so daß auch hieraus gleichfalls das Maximum folgt. Die Absolutwerte der Viskosität lagen bei diesen Versuchen außerdem infolge der besonders gelinden Vorbehandlung bedeutend höher als bei der vorangegeangenen Versuchsreihe. Die erhaltenen Werte sind in der unteren Hälfte der Tabelle II eingetragen, desgleichen in der Fig. 1. Das Steigungsmaß nach Durchlaufen

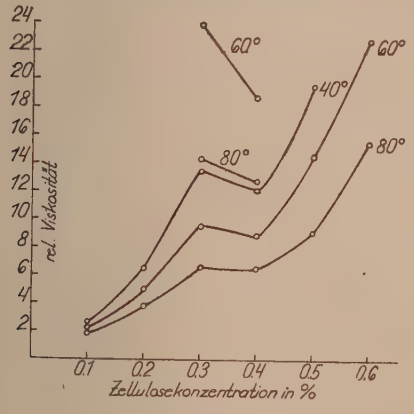


Fig. 1

des Maximums oder m. a. W. die Ausgeprägtheit des Maximums selbst ist auch hierbei bei erhöhter Temperatur schwächer. Der Effekt besitzt somit eine ausgesprochene Temperaturabhängigkeit. Selbstverständlich wurden sämtliche Viskositätsmessungen nach gleich langem Stehen der Lösungen (bei gleicher Temperatur) vorgenommen, um etwa eintretende oxydative Abbaureaktionen der Zellulose in allen Systemen gleichartig sich vollziehen zu lassen[25]).

Die Erklärung des Effektes ist nicht einfach. Vielleicht handelt es sich hier um ähnliche, im Ausmaß jedoch gerade entgegengesetzte Vorgänge, wie sie von W. Kern[26]) kürzlich an Polyakrylsäurelösungen beobachtet wurden, bei denen ebenfalls anomale Viskositäts-Konzentrationsbeziehungen festgestellt wurden. Jedenfalls muß der Grund für den komplizierten Konzentrationsverlauf der Viskosität in erster Linie in Wechselwirkungen zwischen den Zellulose-Salzkomplexen sowohl unter sich als auch mit den Ionen des Salzes zu suchen sein, wodurch je nach dem Konzentrationsverhältnis beider Anteile sowohl verschiedene Assoziations- wie Solvatationszustände der Zellulosekomplexe entstehen würden.

Im übrigen sind auch Maximumfunktionen der Viskosität bei zunehmender Konzentration des Kolloids durchaus bekannt. Wo. Ostwald[27]) ebenso wie H. Erbring[27]) konnten einen solchen Verlauf z. B. feststellen an Baumwollgelblösungen zunehmender Konzentration, die neben dem Farbstoff noch Natriumsulfat gelöst enthielten. Auch Gelatine-Elektrolyt-Gemische geben gleiche Effekte, wie bereits seit den alten Untersuchungen von P. v. Schröder (1903) bekannt ist. Es handelt sich bei diesen Systemen um Gemische, deren Komponenten die Viskosität entgegengesetzt beeinflussen und somit zur Maximumbildung bei einer mittleren Gesamtkonzentration führen. Anders ausgedrückt kann man das Auftreten eines solchen Viskositätsmaximums also auf einen Entmischungsvorgang zurückführen, der verknüpft ist mit bestimmten Konzentrationen bzw. Verhältnissen zwischen Kolloid und Elektrolyt.

Erwähnt sei noch, daß sämtliche Lösungen der Tabelle II bei Zimmertemperatur klare Gallerten darstellten. Die mit einem Strich versehenen Stellen in der Tabelle konnten nicht gemessen werden, da diese Lösungen sich auch bei 40° noch nicht verflüssigten.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Zelluloselösungen.

5. Es ist ein allgemeines Kennzeichen bestimmter lyophiler Kolloide, daß ihr Temperatur-Viskositätskoeffizient um so extremer verläuft, je konzentrierter die Lösung an dem betreffenden Kolloid ist. Es sei z. B. in diesem Zusammenhang erinnert an das viskosimetrische Verhalten von Gelatine-Lösungen, Alkaliseifen u. a. Auch Zellulose in Kalzium-Rhodanidlösungen zeigt ein ähnliches Bild, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. In dieser Figur sind auf der Abszisse die Meßtemperaturen, auf der Ordinate die dazugehörigen Viskositätswerte aufgetragen.

Die Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur verläuft in dem gesamten unter-

[25]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 480.

[26]) W. Kern, Z. physik. Chem. **181**, 283 (1938).

[27]) Wo. Ostwald und R. Auerbach, Kolloid-Z. **41**, 112 (1927); s. a. H. Erbring, Kolloid-Beih. **44**, 201 (1936).

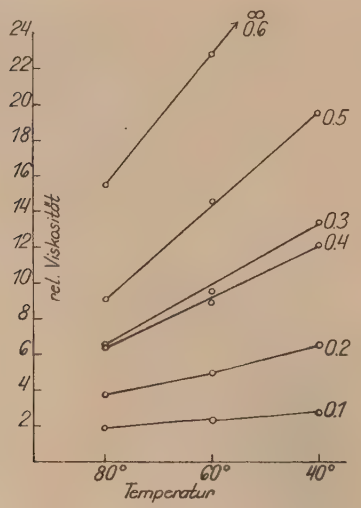


Fig. 2

suchten Konzentrationsgebiet linear. Das Steigungsmaß nimmt ab mit geringer werdender Zellulosekonzentration. Da die dargestellten Kurven den Werten aus Tabelle II entsprechen, liegt auch die Kurve für $c = 0{,}4$ Proz. Zellulose unterhalb der für $c = 0{,}3$ Proz. Man beobachtet jedoch, daß die Linearität auch bei diesen beiden Kurven durchaus erfüllt ist, wodurch die Realität der gefundenen Anomalie eine weitere Stütze erhält. Die 0,6proz. Lösung konnte bei 40° nicht mehr untersucht werden, da die Lösung bei 50° bereits zu einer Gallerte erstarrte.

Die starke Temperaturabhängigkeit der relativen bzw. spezifischen Viskositäten bei Konzentrationen oberhalb 0,3 Proz. Zellulose ergeben einen Beweis dafür, daß Zellulose in $Ca(CNS)_2$-Lösungen einem mit der Temperatur sich stark ändernden Lösungszustand unterworfen ist. Die untersuchten Zellulose-$Ca(CNS)_2$-Komplexe zeigen damit ähnliche Erscheinungen, wie wir sie von Seifen oder anderen heteropolar gebauten Kolloiden her kennen. Wenn die Zellulose in den genannten Lösungen als einfache nicht assoziierte Fadenmoleküle vorliegen würde, wäre ein Viskositäts-Temperaturfaktor, wie er beobachtet wird, nicht zu erwarten. Es müßten von der Temperatur praktisch unabhängige Werte resultieren.

Einfluß der Dauer der Erhitzung auf die Viskosität der Lösungen.

6. Wie bereits erwähnt, tritt sowohl mit Erhöhung der Temperatur als auch mit Verlängerung der Erhitzungsdauer eine beginnende Gelbfärbung der Lösungen ein, die zunehmend stärker wird und die ein Zeichen ist für die nach einer gewissen Zeit beginnenden Abbau- und Zersetzungsreaktionen.

Eine 0,1prozentige Zelluloselösung wurde in $Ca(CNS)_2$-Lösung gelöst und 3 Stunden bei 120° erhitzt. Hierauf wurde eine Probe entnommen, und die Viskosität im Höppler-Viskosimeter bei 40° bestimmt. Der Rest der Lösung wurde weitere 4 Stunden auf 120° gehalten und nach dieser Zeit wiederum eine Viskositätsmessung durchgeführt. Die Erhitzung wurde unter Probenahme bis auf insgesamt 38 Stunden ausgedehnt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III und Fig. 3 dargestellt.

Tabelle III.

Erhitzungszeit in Sekunden	Viskosität (rel.) bei 40°
3	1,53
7 „	1,60
13	1,76
24	1,60
38	1,23

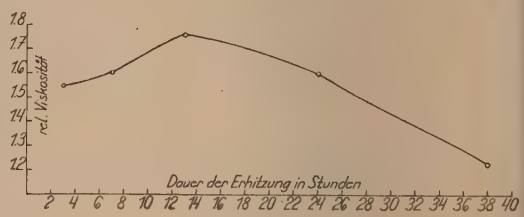


Fig. 3

Man beobachtet, daß nach den ersten Erhitzungszeiten die Viskosität einen schwachen Anstieg zeigt. Nach Durchlaufen des Maximums folgt eine Abnahme der Viskositätswerte. Die zunächst klare Lösung beginnt sich nunmehr zusehends mehr zu verfärben. Der zunächst erhaltene Anstieg ist wohl auf Vervollständigung des Auflösungsprozesses noch zurückzuführen, der sich anschließende Abfall auf Zersetzung der Zellulose.

Alterung der Zelluloselösungen.

7. Bekanntlich zeigen lyophile Kolloide oft zeitliche Änderungen ihres Lösungszustandes, so z. B. beim Stehen bei Zimmertemperatur. In der Regel gehen diese Änderungen mit bestimmten Kristallisations-, Orientierungs- oder allgemein Strukturbildungsvorgängen parallel. Als Folge dieser Vorgänge zeigen die Lösungen zeitliche Viskositätsänderungen. Es sind dabei sowohl Zunahmen (Gelatine, Viskose u. a.) wie Abnahmen

(Stärke, Zellulose in Kuprammin u. a.) der Viskositäten mit dem Alter der Lösungen möglich. Während erstere ihre Ursache in der Hauptsache in kolloidchemischen Vorgängen haben, sind letztere meist mit rein chemischen Reaktionen verknüpft.

Es erhob sich die Frage, ob auch die bei Zimmertemperatur Gallerten darstellenden Zellulose-Ca$(CNS)_2$-Systeme derartigen Änderungen unterworfen sind und nach vorsichtiger und gleichmäßiger Verflüssigung (nach verschiedenen Zeitintervallen) unterschiedliche Viskositätswerte zeigen.

Um dies zu prüfen, wurden 0,1 proz. Zellulosegallerten nach verschiedenen Tagen durch stets gleichmäßige Art der Erhitzung verflüssigt und die Viskositäten bei 40, 60 und 80° gemessen. Tabelle IV und Fig. 4 zeigen die Ergebnisse. Die einer solchen „Reifung" unterzogenen Zellulosegallerten wurden während dieser Zeit unter Stickstoff aufbewahrt.

Tabelle IV.

Zeit in Tagen	Viskosität (rel.) bei 40°	60°	80°
0	2,52	2,14	1,81
1	2,64	2,29	1,94
2	2,90	2,45	2,06
5	3,02	2,56	2,11
9	3,38	2,75	2,26

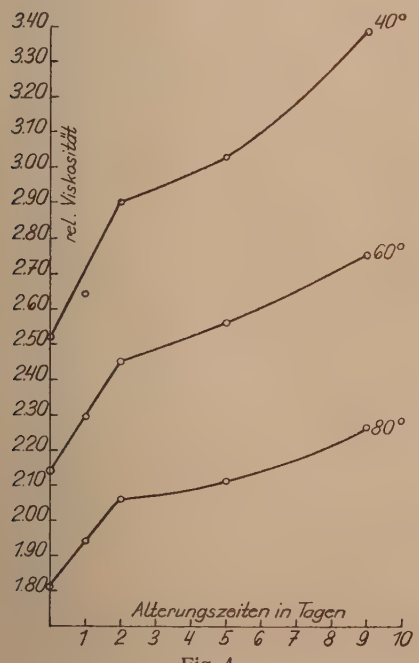


Fig. 4

Man erkennt, daß die Viskositätswerte mit dem Alter zunehmen, Der Anstieg verläuft zunächst steiler, um nach längeren Alterungszeiten einem Endwert zuzustreben[28]).

Die Alterung ist weiterhin mit strukturellen Änderungen verknüpft, was durch Messung der Druckabhängigkeit der Viskositäten verschieden lange gealterter Lösungen gezeigt werden kann. Solche Messungen sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

Abweichung der Viskosität vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz.

8. Seit langem kennt man die für viele lyophile Kolloide charakteristische Erscheinung, daß ihre Lösungen Abweichungen zeigen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz. Diese Abweichungen drücken sich in einem Ansteigen der Viskositätswerte mit abnehmenden Geschwindigkeitsgefällen bzw. kleiner werdenden Fließgeschwindigkeiten aus. Diese für laminare Schichtenströmung normaler Newton'scher Flüssigkeiten nicht bekannte und nicht erlaubte „hydrodynamische Anomalie" wurde in den letzten 20 Jahren geradezu zu einem analytischen Kennzeichen lyophiler Kolloide, so daß wir heute die Erscheinung sowohl experimentell wie theoretisch gesetzmäßig ziemlich gut beherrschen. Da der Grund für dieses den genannten Kolloiden eigentümliche Verhalten allgemein in dem Vorliegen übermolekularer, untereinander in Wechselwirkung stehender Strukturelemente zu suchen ist, ist das betreffende charakteristische Strömungsgebiet nach einem Vorschlag von Wo. Ostwald als „Strukturviskosität" bezeichnet worden.

Die Druckabhängigkeit der Viskosität einer 0,1 proz. Zelluloselösung wurde untersucht. Als Viskosimeter diente die von S. Tsuda[29]) zuerst vorgeschlagene Apparatur. Die Anordnung war die gleiche, wie sie von Wo. Ostwald und Mitarbeitern[30]) benutzt wurde. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei 40° vorgenommen. Tabelle V und VI sowie Fig. 5 und 6 zeigen die

[28]) Die in den verschiedenen Abschnitten der Arbeit angegebenen Viskositätswerte weisen mitunter Unterschiede gegeneinander auf, die auf verschiedenen Erhitzungs- oder Wartezeiten beruhen. Ein gegenseitiger Vergleich der Absolutwerte ist daher nicht ohne weiteres möglich. Dagegen sind die Lösungen innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe in jeder Beziehung völlig gleichartig behandelt worden.

[29]) S. Tsuda, Kolloid-Z. **45**, 325 (1928).

[30]) Wo. Ostwald und H. Malß, Kolloid-Z. **63**, 65 (1933); Wo. Ostwald und H. Röderer, Kolloid-Z. **82**, 174 (1938) u. a.

Ergebnisse. Die Kapillardimensionen des verwandten Viskosimeters betrugen.

$$\varnothing = 0{,}914 \text{ mm}$$
$$1 = 25{,}80 \text{ cm}.$$

Tabelle V.

p (cm H_2O)	t (Sekunden)	$p \times t$
74,37	10,10	752
74,15	10,20	756
39,62	19,90	790
39,55	20,00	792
25,40	31,80	808
25,40	31,80	808
19,00	43,10	819
18,90	43,20	819
16,80	48,40	815
16,80	48,40	815
13,80	59,40	820
13,80	59,30	819
10,72	79,50	853
10,65	80,00	852
7,02	124,00	870
6,98	124,40	869
4,54	194,00	881
4,52	194,00	877

Tabelle VI.

p (cm H_2O)	t (Sekunden)	$p \times t$
62,55	10,90	586
62,25	11,00	685
45,87	17,20	789
45,65	17,30	789
26,64	31,40	837
26,64	31,40	837
20,07	42,20	851
20,07	42,20	851
17,54	48,30	847
17,45	48,60	848
13,08	72,40	947
12,79	74,00	945
8,25	127,60	1052
8,15	128,80	1049
4,15	288,00	1195

In der ersten Spalte der Tabellen ist der Druck in cm Wassersäule eingetragen, unter dem die Lösung durch die Kapillare floß. Die zweite Spalte enthält die Zeit, die die Flüssigkeit zum Durchfließen einer bestimmten Strecke benötigt, und die dritte schließlich enthält das Produkt aus beiden Größen, $p \times t$. Zwecks Prüfung auf Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte wurde eine zweite Meßreihe anschließend an die erste bei ungefähr den gleichen Drucken durchgeführt. Beide Werte sind in den Tabellen untereinander aufgeführt. Sie zeigen praktisch völlige Übereinstimmung.

Der $p \times t$-Wert, der als Maß für die Viskosität benutzt werden kann, ist bei Newton'schen

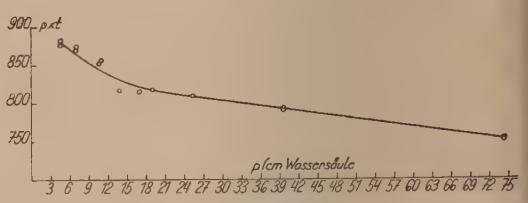


Fig. 5

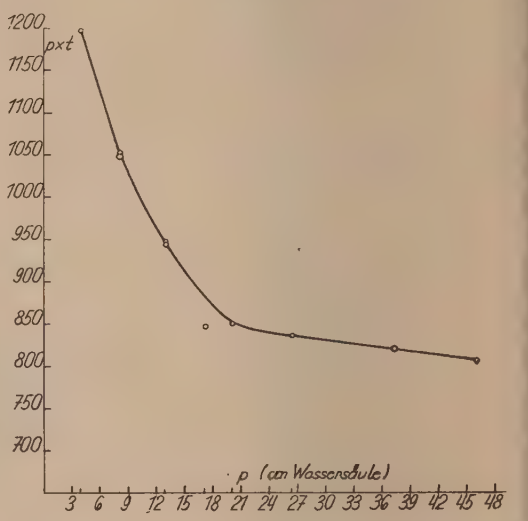


Fig. 6

Flüssigkeiten eine Konstante. Aus den angeführten Tabellen erkennen wir jedoch in dem vorliegenden Falle einen Anstieg dieser Werte. Die Zunahme erreicht in Tabelle VI für den untersuchten Druckbereich fast eine Verdoppelung des ursprünglichen Viskositätswertes, während sie in Tabelle V dieses Ausmaß bei weitem nicht anzeigt.

Nun enthalten beide Tabellen Messungen an verschieden lange gealterten Lösungen. Nach Herstellung der Lösung wurde diese in das Tsuda-Viskosimeter eingefüllt und nach dreistündigem Stehen im Thermostaten bei 40° die Messung durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Werte entsprechen der Tabelle V und der Fig. 5. Hierauf verblieb das Viskosimeter mit der Lösung weitere 24 Stunden im Thermostaten bei 40° und nach dieser Zeit wurde die Messung von neuem durchgeführt. Diese Werte sind in Tabelle VI und in Fig. 6 dargestellt. Die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz nehmen also mit dem Alter der Lösung zu. Somit ist der Alterungsprozeß, der, wie oben gezeigt wurde, mit einer Zunahme der Viskositätswerte verknüpft ist, auch verbunden mit der Ausbildung

nehmend stabilerer Flüssigkeitsstrukturen. Mit m Auftreten von Strukturviskosität ist somit ich die Kolloidnatur der entstehenden Zellulose-sungen einwandfrei bewiesen.

Die zu den Versuchen benutzte konzentrierte a(CNS)$_2$-Lösung, die vergleichsweise allein eben-lls durchgemessen wurde, zeigte den hier be-rochenen Gang der $p \times t$-Werte nicht.

egenerierung der Zellulose aus den a(CNS)$_2$-Lösungen.

9. Versetzt man die Zellulose-Ca(CNS)$_2$-Lö-ngen mit Wasser, so wird die Zellulose gefällt. ie scheidet sich in weißen, voluminösen Flocken aus. Auch andere Fällungsmittel sind möglich, wie Alkohol, Azeton, Säuren usw. Wenn man die Lösungen durch Spinndüsen in solche geeignete Fällungsmittel drückt, so erhält man die Zellulose in Form dünner Fäden. R. O. Herzog[31]) hatte bereits festgestellt, daß die aus heißen Lösungen abgeschiedenen Fällungsprodukte Hydratzellulose darstellen (sie geben im Röntgenlicht das Diagramm mercerisierter Zellulosefasern), daß also Zellulose regeneriert wird. Aufschlußreich wäre aber nun weiterhin festzustellen, ob mit der Auflösung in Neutralsalzlösungen wie etwa Ca(CNS)$_2$ immer und damit unter allen Umständen ein Abbau der Zellulose verknüpft ist.

Tabelle VII.

Glasnummer	ccm Zellulose-lösung	ccm Ca(CNS)$_2$-Lösung	ccm Fällungsmitt. (H_2O)	Beobachtung
1	1	9	0	
2	1	8	1	
2	1	7	2	
4	1	6	3	Nach 4 Wochen war keine Fällung eingetreten.
5	1	5	4	
6	1	4	5	
7	1	3	6	
8	1	2	7	
9	1	1	8	Sofortige, reichliche Zelluloseausscheidung.
10	1	0	9	
			(CH_3OH)	
1	1	9	0	Nach 4 Wochen keine Fällung.
2	1	8	1	
3	1	7	2	Wenig Zelluloseausscheidung nach 48 Stunden.
4	1	6	3	Reichliche Abscheidung nach 24 Stunden.
5	1	5	4	
6	1	4	5	
7	1	3	6	
8	1	2	7	Augenblickliche Fällung der Zellulose.
9	1	1	8	
10	1	0	9	
			(C_2H_5OH)	
1	1	9	0	nach 4 Wochen keine Fällung.
2	1	8	1	Nach 5 Tagen geringe Zelluloseabscheidung.
3	1	7	2	
4	1	6	3	Nach 48 Stunden wenig Zellulose abgeschieden.
5	1	5	4	
6	1	4	5	Reichliche Fällung nach 10 Stunden.
7	1	3	6	
8	1	2	7	Sofortige Fällung der Zellulose.
9	1	1	8	
10	1	0	9	
			(CH_3COCH_3)	
1	1	9	0	
2	1	8	1	Nach 4 Wochen keine Fällung.
3	1	7	2	
4	1	6	3	Nach 48 Stunden wenig Zellulose.
5	1	5	4	
6	1	4	5	Nach 10 Stunden reichliche Fällung.
7	1	3	6	
8	1	2	7	
9	1	1	8	Sofortige Zellulosefällung.
10	1	0	9	

[31]) R. O. Herzog, Z. physik. Chem. **127**, 108 (1927).

Es wurde versucht, diese Frage durch Messung der Viskosität der Ausgangszellulose sowie der aus der $Ca(CNS)_2$-Lösung regenerierten Zellulose in Kupferoxydammoniak zu klären. Zuvor seien jedoch noch einige Versuche zur weiteren Charakterisierung des Fällungsvorganges mitgeteilt.

Es wurde die Fällungsaktivität von Wasser mit der von Alkohol und Azeton verglichen. Von einer 0,4proz. Zellulose-$Ca(CNS)_2$-Lösung (66 Proz.) wurde je 1 ccm in Reagenzgläser gegeben und mit abnehmenden Mengen $Ca(CNS)_2$-Lösung gleicher Konzentration und steigenden Mengen Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Azeton versetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII enthalten.

Man sieht, daß Alkohole ebenso wie Azeton stärker wirken als Wasser, offenbar infolge ihrer Eigenschaft nicht nur als Verdünnungs-, sondern auch als Dehydratationsmittel zu wirken. Innerhalb der Alkohole ist Methylalkohol fällungsaktiver als Äthylalkohol, ein Befund, der bei der Untersuchung über die Fällungskraft homologer Alkoholreihen auch an anderen Systemen bereits festgestellt wurde[32]).

Bei den Alkoholversuchen stellte es sich weiterhin heraus, daß die ersten zugefügten Alkoholmengen eine erhebliche Steigerung der Viskosität zur Folge hatten. Diese Erscheinung wird bei Koagulationsvorgängen lyophiler Kolloide wiederholt angetroffen: Hydratationsfördernde Wirkung bei kleinen, dehydratisierende und damit koagulierende Wirkung bei größeren Zusätzen. Es lohnte sich daher, der Erscheinung auch im vorliegenden Falle genauer nachzugehen.

40 ccm einer 0,1proz. Zellulose-$Ca(CNS)_2$-Lösung (66 Proz.) wurden mit 3, 13, 20 und 40 ccm C_2H_5OH und zum Vergleich mit den gleichen Mengen Wasser versetzt und die Viskositäten bei 30° im Höppler-Viskosimeter gemessen.

Tabelle VIII.

Zusammensetzung der Lösungen	Kugelfallzeit in Sekunden
40 ccm Lösung + 0 ccm H_2O . . .	32,77
40 ccm Lösung + 3 ccm H_2O . . .	20,07
40 ccm Lösung + 13 ccm H_2O . . .	5,53
40 ccm Lösung + 20 ccm H_2O . . .	4,13
40 ccm Lösung + 40 ccm H_2O . . .	nicht meßbar
40 ccm Lösung + 0 ccm C_2H_5OH .	32,77
40 ccm Lösung + 3 ccm C_2H_5OH .	42,67
40 ccm Lösung + 13 ccm C_2H_5OH .	19,29
40 ccm Lösung + 20 ccm C_2H_5OH .	15,00
40 ccm Lösung + 40 ccm C_2H_5OH .	10,57

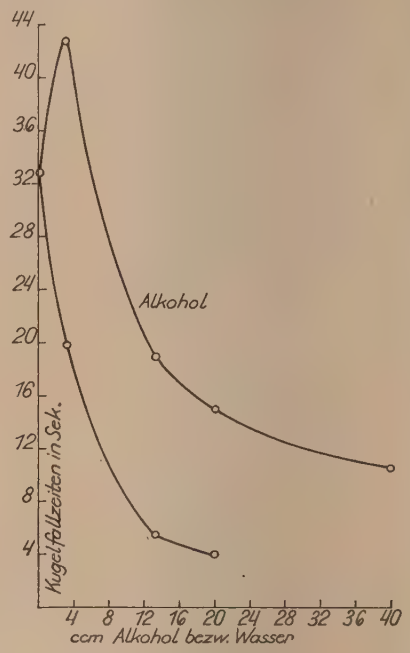


Fig. 7

Tabelle VIII und Fig. 7 zeigen die unterschiedliche Wirkung beider Fällungsmittel nach den ersten Zusätzen. Bei Wasser beobachtet man in erster Linie nur den Verdünnungseffekt. Jedoch verläuft die Kurve keineswegs linear, so daß gleichzeitig Änderungen des Lösungszustandes der Zellulose dem eigentlichen Verdünnungsverlauf überlagert sind. Bei Zugabe von Alkohol erhält man zunächst den Anstieg der Viskosität und erst anschließend findet die der Wasserkurve ungefähr parallel verlaufende Viskositätsverminderung statt. Bei Untersuchung der $Ca(CNS)_2$-Lösung allein mit den angegebenen Alkoholzusätzen wird das beschriebene Maximum nicht angetroffen.

Auch eine weitere Beobachtung ist noch erwähnenswert. Bei Fällungsversuchen mit 2 n Salzsäure entstanden einige Zeit nach der Zugabe der Säure dünne gelbe bis goldgelbe Kristalle, die nach etwa 4 Tagen dünne Fäden von > 12 cm Länge darstellten. Die Fäden bestanden aus Isopersulfozyansäure ($C_2N_2S_3H_2$), die aus konzentrierten Rhodansalzlösungen unter der Einwirkung von Mineralsäure sich bilden[33]). Die Säure

[32]) H. Erbring und K. Sakurada, Kolloid-Z. **73**, 191 (1935).

[33]) Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie **3**, 251 (Leipzig 1909).

ist in Wasser schwer löslich und wird von naszierendem Wasserstoff in Thioharnstoff und Schwefelkohlenstoff zerlegt. Die Fäden entstanden besonders gut bei Zufügung von 90 ccm Salzsäure zu 10 ccm Lösung, und zwar bei Salzsäurekonzentrationen von ~ 1,3 n bis ~ 5 n Salzsäure[34]). Figur 8 zeigt ein solches System, das entstanden ist aus einer 0,1 proz. Zelluloselösung nach Zufügung von 90 ccm 2 n Salzsäure zu 10 ccm Lösung.

Fig. 8

Endlich wurde, wie bereits erwähnt, die zu den Versuchen verwendete Ausgangszellulose in Kupferammoniak aufgelöst und die Viskosität der Lösung gemessen. Außerdem wurde eine Zellulose durch Eingießen in viel Wasser regeneriert, die ausgefällte Zellulose kalzium- und rhodanidfrei gewaschen, getrocknet, gleichfalls in Kupferoxydammoniak gelöst und die Viskosität der Lösung ebenfalls gemessen.

Die Kupferoxydammoniaklösung wurde in der üblichen Weise durch Auflösen von 48 g $Cu(OH)_2$ in $3^1/_2$ Liter NH_3 ($d = 0{,}915$ bei 20° C) hergestellt. Die Zellulose wurde mit der Kupferbase eine Stunde unter Stickstoffatmosphäre und Lichtabschluß geschüttelt. Nach dieser Zeit war die eingetragene Zellulosemenge vollständig gelöst. Auf je 100 ccm Kupferoxydammoniaklösung wurden steigende Mengen Zellulose zugesetzt. Die Viskositäten der verschieden konzentrierten Lösungen wurden bei 20° im Höppler-Viskosimeter gemessen.

Tabelle IX und Fig. 9 zeigen die Ergebnisse.

Aus Fig. 9 folgt, daß praktisch die gleichen Viskositätswerte vor und nach zwischengeschalteter Auflösung der Zellulose in $Ca(CNS)_2$-Lösung erhalten werden, ein Zeichen, daß der Auflösungsprozeß nicht notwendigerweise mit Abbau- oder Zersetzungsvorgängen der Zellulose verknüpft sein muß, wenigstens nicht bei Anwendung genügend schonender Versuchsbedingungen.

[34]) Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Zellulose infolge Schutzwirkung die Bildung derartig besonders langer Fäden begünstigt.

Tabelle IX.

Einwaage in g der Ausgangszellulose	Kugelfallzeiten bei 20° in Sek.	Viskosität (rel.)
0,1000	10,06	1,102
0,2023	11,30	1,238
0,3020	12,60	1,380
0,4015	14,03	1,537
Einwaage in g regenerierter Zellulose		
0,1060	10,16	1,113
0,2000	11,16	1,222
0,3036	12,63	1,383
0,4003	14,00	1,533
Kupferoxydammoniaklösung allein	9,13	

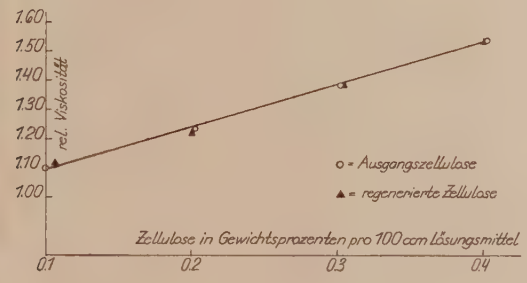


Fig. 9

Adsorption von $Ca(CNS)_2$ an Zellulose während des Auflösungsvorganges.

10. Schon P. P. v. Weimarn[35]) führte die dispergierende Wirkung der Neutralsalze auf eine Bindung der hydratisierten Salze an der Oberfläche der Zellulosemizellen zurück, ohne indessen den Nachweis für das Vorhandensein derartiger Adsorptions- oder Additionsverbindungen erbracht zu haben. Auch andere Forscher beschäftigten sich wiederholt mit dieser Frage. Bei starken Basen und Säuren, die ebenfalls ein ausgezeichnetes Quellungs- oder Lösungsvermögen für Zellulose besitzen, ist es bekannt, daß die Zustandsänderung der Zellulose mit der Bildung chemischer Verbindungen verknüpft ist [Alkalizellulose, Knecht'sche Verbindung[36])]. Bei Neutralsalzlösungen ist der Vorgang bisher jedoch noch weniger geklärt. J. R. Katz und H. Mark[37]) untersuchten die Quellung von Zellulose (Ramie) in verschiedenen Neutralsalzlösungen, darunter auch in $Ca(CNS)_2$. Sie konnten jedoch im Röntt-

[35]) P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **42**, 136 (1927).

[36]) Siehe auch die Zellulose-Mineralsäure-Verbindungen bei Alf af Ekenstam, loc. cit.

[37]) J. R. Katz und H. Mark, Z. physik. Chem. **195**, 385 (1925).

genspektrum keine Änderung der Gitterstruktur der gequollenen Faser feststellen. Auch E. Heuser[38]), der in seinem Lehrbuch über Zellulosechemie gleichfalls den Standpunkt vertritt, daß sich während der Auflösung der Zellulose in Salzlösungen aus Zellulose, Salz und Wasser komplexe Verbindungen bilden könnten, gibt keinen Beweis für diese Behauptung an. Dagegen gelang es nach einem neuerlichen Versuch J. R. Katz und J. C. Derksen[39]) auf röntgenographischem Wege eine Änderung der Faserstruktur gequollener Zellulosefasern in stark konzentrierter Lithiumrhodanidlösung (1 g Wasser auf 4,2 g Salz) nachzuweisen. Die Autoren führen das Auftreten eines neuen Faserdiagramms auf die Bildung einer Additionsverbindung zwischen der Zellulose und dem Salz zurück, die mit der starken Quellung in engem Zusammenhang steht. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei der Quellung von Azetylzellulose in Lithiumrhodanid beobachtet[40]). Anlagerungsverbindungen werden bei der Einwirkung von Salz auf Zellulose schließlich auch von K. H. Meyer und M. Dunkel[41]), sowie H. Mark[42]) angenommen.

Zur Klärung dieser Frage sei weiterhin darauf hingewiesen, daß bekanntlich in hochkonzentrierten Salzlösungen von Ionen ungleicher Größe die kleineren hydratisierten Ionen befähigt sind, andere insbesondere Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen in ihre Solvathülle aufzunehmen und mit ihnen Anlagerungsverbindungen einzugehen. Während in der Deutung des Quellungs- und Auflösungsvorganges im Schrifttum im allgemeinen Einstimmigkeit darüber herrscht, daß das Salz durch Anlagerung, Addition oder Adsorption quellend, dispergierend und lösend auf die Zellulose einwirkt, steht der exakte Beweis für diese oder eine andere Kolloidpeptisation, außer dem in für in Lithiumrhodanid gequollener Zellulose erbrachten neuen Röntgenspektogramm, noch aus — wenigstens für den Nachweis der Zellulose in Lösung. Es wurde deshalb versucht, die Bindung des $Ca(CNS)_2$ an gequollener Zellulose durch Adsorptionsversuche ebenso wie durch Untersuchung der Ultrafiltrate der Lösungen nachzuweisen.

50 ccm $Ca(CNS)_2$-Lösung verschiedener Konzentration wurden mit 2 g Zellulose versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde die Zellulose von der Lösung abfiltriert, der Kalziumgehalt bestimmt und mit dem Gehalt der Lösung vor dem Zugeben der Zellulose verglichen. Das Kalzium wurde als Oxalat gefällt, in verdünnter, heißer Schwefelsäure gelöst und in der üblichen Weise mit $^1/_{10}$ n $KMnO_4$ titriert. Tabelle X zeigt den Verlauf.

Tabelle X.

Konz. d. Ausgangslösung in mg Ca pro 100 ccm c	Konz. der Gleichgewichtslösg. in mg Ca bei Zimmertemperatur $c—x$	x (in mg Ca)
14924,0	14864,0	60
12287,0	12224,0	63
10090,0	10010,0	80
7549,0	7451,0	98,4
3706,0	3695,5	10,5
373,2	368,1	5,1
165,8	163,8	2,0
75,8	75,4	(0,4)
38,3	37,3	1,0

In der ersten Spalte der Tabelle X sind die Konzentrationen der Ausgangslösung an $Ca(CNS)_2$ eingetragen. Die zweite Spalte stellt die Gleichgewichtskonzentrationen dar und die letzte zeigt die von 2 g Zellulose adsorbierte Kalziummenge. Man beobachtet einen komplizierten Verlauf der Adsorptionskurve mit einem Maximum bei einer bestimmten Konzentration an $Ca(CNS)_2$ und einen schließlich konstant werdenden Sättigungswert. Parallel mit der Bindung des Salzes durch die Zellulose tritt eine ständig ansteigende Quellung letzterer auf, die schließlich bei Temperatursteigerung zu einer Dispergierung der gequollenen Zellulosefaser führt.

Ein Maximum der Adsorptionskurve trifft man nicht selten an bei Adsorptionsvorgängen. Es wird erklärt durch eine Mitadsorption des Lösungsmittels neben gelöster Substanz[43]), im vorliegenden Falle also Wasser neben $Ca(CNS)_2$. Die Lösungsmitteladsorption kann mitunter sogar so überhand nehmen, daß die Adsorptionskurve die Abszisse nochmals schneidet und zu negativen Adsorptionen führt. So konnten A. Lottermoser und W. Hönsch[44]), die ebenfalls Adsorptionsversuche von Salzen (insbesondere Alkalisalzen) an Zellulose durchführten, Adsorptionsmaxima

[38]) E. Heuser, Lehrbuch der Zellulose-Chemie (Berlin 1927), loc. cit.

[39]) J. R. Katz und J. C. Derksen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **50**, 149 (1931).

[40]) J. R. Katz und I. C. Derksen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **50**, 746 (1931).

[41]) K. H. Meyer und M. Dunkel, Z. physik. Chem. (Bodenstein-Festband) (1931).

[42]) H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 253.

[43]) Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Kolloid-Z. **30**, 279 (1922); **32**, 57 (1923); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 268 (1927).

[44]) A. Lottermoser und W. Hönsch, Kolloid-Z. **57**, 206 (1931).

bei mittleren Konzentrationen beobachten, die nicht wie bei dem vorliegenden Beispiel zu konstanten Aufnahmewerten von Wasser und Salz, sondern zu negativen, d. h. ausgesprochen nur Lösungsmittel bindenden Adsorptionen führten.

Zur Untersuchung der Ultrafiltrate wurde eine 60proz. $Ca(CNS)_2$-Lösung im Ölthermostaten auf 120° erhitzt, verschiedene Mengen Zellulose zugegeben und 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Ein Teil der Lösung wurde daraufhin heiß durch ein Membranfilter abfiltriert, und zwar einmal möglichst schnell, das andere Mal extrem langsam. Diese zeitlichen Filtrationsunterschiede wurden angewandt, um zu untersuchen, ob bei extrem langsam stattfindender Filtration infolge der ständig zunehmenden Zellulosekonzentration in der zu filtrierenden Lösung Änderungen des ursprünglichen Adsorptionsgleichgewichtes eintreten würden. Werden hierbei Unterschiede angetroffen, so ist es wenig wahrscheinlich, daß eine Adsorptionsverbindung zwischen Zellulose und Salz in charakteristischen stöchiometrischen Verhältnissen vorliegt. Vielmehr muß man die Bindung des Salzes in einem solchen Falle in mehr allgemeinerem Sinne als „Adsorptionsverbindung" auffassen, wie wir dies bei der Mehrzahl kolloider Peptisationen und ihrer Stabilisierung in Lösung heute anzunehmen gewohnt sind und wie auch für den vorliegenden Fall aus den weiter oben mitgeteilten Adsorptionsergebnissen folgt.

Tabelle XI.

g Zellulose in g $Ca(CNS)_2$-Lösung	Diff. in mg Kalzium zwischen Lösungsmittel u. Ultrafiltr. (i. 100 g)	Diff. in Proz.
0,10 (schnell)	129	0,879
0,10 (langsam)	138	0,940
0,15 (schnell)	304	2,07
0,15 (langsam)	275	1,87
0,20 (schnell)	1312	8,94
0,20 (schnell)	1354	9,27
0,20 (langsam)	993	6,77
0,20 (langsam)	1014	6,91

Die Tabelle XI enthält die Ergebnisse der Ultrafiltrationsversuche. In Spalte 1 ist die Menge Zellulose angegeben, gelöst in 100 g $Ca(CNS)_2$-Lösung, in Spalte 2 die Differenz in mg Ca zwischen Ausgangslösung und der mit der Zellulose im Gleichgewicht stehenden intermizellaren Flüssigkeit. Spalte 3 zeigt diese Differenzen, ausgedrückt in Proz.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß Ca von der Zellulose sowohl im Verlaufe des Quellungsvorganges gebunden wird, als auch von der gelösten Zellulose gebunden bleibt. Aus den Ergebnissen kann man jedoch nicht auf das Vorliegen bestimmter stöchiometrischer Verbindungen schließen. Je nach der Zellulose-Konzentration und je nach der Kalziumkonzentration stellen sich vielmehr bestimmte Adsorptionsgleichgewichte ein. Hierin unterscheiden sich die Zellulose-Neutralsalzlösungen von denen etwa in Kuprammin oder Mineralsäure. Im einzelnen ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß die für die Salzbindung aktiven Adsorptionszentren in der Hauptsache durch die Hydroxylgruppen und Sauerstoffbrücken der Zellulose geliefert werden, wie dies auch von niedermolekularen Verbindungen wie Alkoholen, Estern und Äthern her durchaus bekannt ist[45]).

Auflösung von Zellulose in $Ca(NO_3)_2$-Lösung.

11. Eine 70proz. $Ca(NO_3)_2$-Lösung (bezogen auf wasserfreies Kalziumnitrat) wurde in Gegenwart von Zellulose 35 Stunden bei 150° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Zellulose nicht gelöst. Hierauf wurde die $Ca(NO_3)_2$-Lösung mit einem Eintrag von 0,1 Proz. Zellulose in einem Autoklaven 8 Stunden bei 182° und unter einem Druck von 6 Atm. erhitzt. Auch nach dieser Behandlung war die Zellulose nicht gelöst, sondern lediglich in feine einzelne Fasern zerteilt. Beim Verdünnen der Salzlösung mit Wasser wurde eine Ausfällung nicht beobachtet. Erst nach weiterer Temperatur- und Drucksteigerung wurde eine teilweise Auflösung erhalten. Neben noch vorhandenen ungelösten Zellulosefasern trat jetzt nach Zugabe von Wasser Fällung auf. Die hierfür notwendigen Bedingungen wurden auf dreistündiges Erhitzen bei 200° und 12 Atmosphären festgelegt. Trotz dieser extremen Bedingungen war die Lösung klar und nicht verfärbt.

Da sich die Zellulose unter den angegebenen Bedingungen nur beschränkt in $Ca(NO_3)_2$-Lösung auflöste und stets noch ungelöster „Bodenkörper" in der Lösung zurückblieb, wurde untersucht, ob etwa eine Abhängigkeit der in Lösung gehenden Menge von der Menge des Bodenkörpers besteht. Über eine Beziehung zwischen beiden Größen sagt uns die Ostwald'sche[46]) Bodenkörperregel Näheres aus.

Gleiche Mengen 70proz. $Ca(NO_3)_2$-Lösung — stets 75 g — wurden mit verschiedenen Zellulosemengen versetzt und 3 Stunden unter den oben angegebenen Bedingungen erhitzt. Hierauf wurde

[45]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. 2. Aufl. (Stuttgart 1927).

[46]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **41**, 163 (1927); **43**, 249 (1927) u. a.

vom ungelösten Anteil abzentrifugiert, und die klare Zelluloselösung vom Bodenkörper bis auf 6 ccm abpipettiert. Bodenkörper + 6 ccm Lösung wurden dann mit Wasser verdünnt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Von der abpipettierten Lösung wurden 5 ccm ebenfalls mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene Zellulose in gleicher Weise behandelt. Die hierbei ermittelte Menge wurde von der vorhergehenden Menge (Bodenkörper + 6 ccm Lösung) abgezogen und auf diese Weise eine genaue Bestimmung des ungelösten Bodenkörpers durchgeführt. Die Differenz gegenüber der Einwaage stellt die unter den betreffenden Bedingungen in Lösung gegangene Menge dar. Die Versuchsergebnisse enthält Tabelle XII und Fig. 10.

Tabelle XII.

Einwaage in g	Gelöste Zellulose in g
0,0360	0,0305
0,0765	0,0508
0,1500	0,0916
0,2250	0,1851
0,3000	0,1208

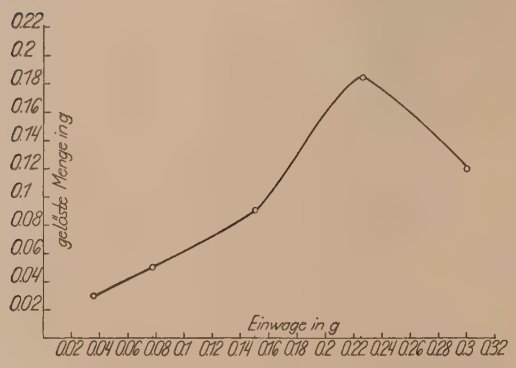


Fig. 10

Der Verlauf entspricht einer typischen „Adsorptionspeptisation“[47]: Zunahme der Löslichkeit mit steigender Bodenkörpermenge, Durchlaufen eines Maximums und nachfolgende Abnahme. Die früher beim $Ca(CNS)_2$ durchgeführten Adsorptionsversuche ebenso wie die allgemeine Annahme einer Adsorption zur Erklärung des Dispergierungsmechanismus von Zellulose in Neutralsalzlösungen erfahren somit durch die ausgeführte Analyse des Bodenkörpereffekts in $Ca(NO_3)_2$ eine weitere Stütze.

Aus den vorliegenden Ergebnissen erkennt man auch den Einfluß des Anions: Während Kalziumrhodanid die Zellulose unter Normaldruck vollständig löst, konnte Kalziumnitrat nur noch eine teilweise Lösung, selbst bei erheblichem Überdruck, bewirken. Mit Kalziumchlorid hingegen ließ sich keinerlei Auflösung der Zellulose mehr erzielen.

Einwirkung von $CaCl_2$ auf Zellulose.

12. Die Versuche verliefen negativ. Die Zellulose wurde völlig zersetzt und verkohlte. Sowohl die Papierzellulose als auch Baumwollinters färbten sich schwarz. $CaCl_2$ können wir somit keinerlei Lösungs- oder Dispergierungseigenschaften für Zellulose mehr zuschreiben. Die von P. P. von Weimarn erhobene allgemeine These, daß jedes Salz Zellulose zu lösen imstande ist, muß also eine erhebliche Einschränkung erfahren. Es kommt sowohl auf das Anion als auch auf das Kation an, die beide entsprechend ihrer Stelle in der lyotropen Reihe wirken. Maximale Hydratationseigenschaften der Salzionen aber sind notwendig, um der Zellulose genügend Hydratationsvermögen zu „vermitteln“, so daß sie kolloid in Lösung gehen kann.

Die Wirkung der lyotropen Reihen auch in stark konzentrierten Salzlösungen ist übrigens durchaus bekannt. So konnte kürzlich H. Erbring[48]) den gleichen Einfluß der Kalziumsalze auch bei der Löslichkeit von Eiweiß in konzentrierten Lösungen dieser Salze feststellen. Auch hierbei beobachtete er z. B. bei Gelatinelösungen eine Wirkung entsprechend der Reihe: $Cl < NO_3 < CNS$.

Löslichkeit von nativer Zellulose.

13. Es ist bekannt und in der Literatur wiederholt beschrieben, daß native Zellulose sich Lösungsmitteln gegenüber viel resistenter verhält als etwa vorbehandelte und damit mehr oder weniger abgebaute Produkte. Der Grund ist leicht zu verstehen. Depolymerisierung vermindert sowohl die zwischen den Teilchen wirksamen Kraftkomponenten als auch den Grad möglicher Vernetzungen untereinander und bewirkt damit eine Auflockerung der nativen Struktur.

Von verschiedener Seite[49]) ist bereits her-

[47]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **41**, 163 (1927); Kolloid-Z. **43**, 227 (1927); **43**, 249 (1927); s. weiter W. v. Neuenstein, Kolloid-Z. **43**, 241 (1927); S. P. L. Sörensen, J. Amer. chem. Soc. **47**, 457 (1925) u. a.

[48]) H. Erbring, Kolloid-Z. **80**, 20 (1937).

[49]) W. Hönsch, loc. cit.; P. Krais und H. Markert, Leipz. Mschr. **5**, 169 (1931); H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Zellulose (Berlin 1932).

„Das Buch von Feigl stellt eine
undgrube für jeden dar, der chemisch
rbeitet, gleichgültig auf welchem Gebiet"
Berichte über die gesamte Physiologie Bd. 85, Heft 3/4

Soeben erschien

in dritter Auflage:

Qualitative Analyse

mit Hilfe von

Tüpfelreaktionen

Theoretische Grundlagen
Praktische Ausführung und Anwendung

Von

Prof. Dr.-Ing. Fritz Feigl

Wien

Dritte, neubearbeitete Auflage
1938. X, 554 Seiten mit 27 Abbildungen und 43 Tabellen
Preis RM. 28.—, Lw. RM. 30.—

Die dritte, völlig neu bearbeitete Auflage des Standardwerkes der Mikrochemie enthält 321 ausführliche und 61 orientierende Angaben über den Nachweis von 140 Elementen, Verbindungen und typischen Atomgruppen sowie Hinweise und 160 Arbeitsvorschriften für die Lösung analytischer Spezialaufgaben.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Auflage

Die 3. Auflage des Standardwerkes der Tüpfelanalyse hat gegenüber den früheren Auflagen eine durchgreifende Veränderung erfahren. Durch eine möglichst knappe, nur das Wesentliche hervorhebende Darstellung, durch beste Raumausnutzung und größte drucktechnische Sorgfalt ist es gelungen, ohne beträchtliche Erweiterung des Umfanges das gesamte bisher vorliegende, stark angewachsene Material über Tüpfelreaktionen unterzubringen. Aber auch die für das Verständnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Chemie der spezifischen Reaktion wesentlichen theoretischen Erörterungen sind eingehender dargestellt als in den früheren Auflagen, wobei besonderer Wert auf klar durchgearbeitete Beispiele gelegt ist. Insgesamt enthält das Werk in der vorliegenden Neubearbeitung 321 ausführliche und 61 orientierende Angaben über den Nachweis von 140 Elementen, Verbindungen und typischen Atomgruppen sowie Hinweise und 160 Arbeitsvorschriften für die Lösung analytischer Spezialaufgaben. Bedeutend vermehrt wurden die Angaben über Nachweise organischer Verbindungen und charakteristischer Atomgruppen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.

Völlig neu hinzugekommen sind folgende Abschnitte:

Löslichkeitsbeeinflussung durch Beschwerungseffekte

Fluorescenzanalyse und Tüpfelreaktionen

Nachweise von Metallen: Germanium, Platin, Indium, Gallium, Lithium, Cäsium

Nachweis von Säuren: Stickstoffwasserstoffsäure

Nachweis charakteristischer Atomgruppen in organischen Verbindungen: Aromatische m-Dinitroverbindungen, Oxime- und Hydroxamsäuren, sekundäre aliphatische Amine, aromatische Amine, Säureamide und Nitrile, Pyrrolderivate, α-Aminosäuren

Nachweis bestimmter organischer Verbindungen: Formaldehyd, Methylalkohol, Kohlenhydrate (und reduzierende Zucker), Eiweiß, p-Phenylendiamin, Phosgen

Anwendung von Tüpfelreaktionen für Reinheitsprüfungen, technische Proben und Mineraluntersuchungen: Nachweis von Blei in Wismutverbindungen, Nachweis von Alkalimetallen in Silikaten, Unterscheidung von Gips und Anhydrit, Prüfung auf Alkaligehalt in Papier- und Kohlenaschen, Nachweis von Selen in Mineralien, Beurteilung der Wasserhärte, Nachweis von Sulfidschwefel in Farbstoffen, Nachweis von Bleitetraäthyl in Treibstoffen, Nachweis von Oxalsäure in Leder, Verdorbenheitsprobe bei Fetten, Anwendung von Tüpfelreaktionen für die Untersuchung von Pulver und Sprengstoffen.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil (S. 1—140)

1. Allgemeine Bemerkungen über die analytische Auswertbarkeit chemischer Reaktionen
2. Die Charakterisierung chemischer Nachweise
3. Komplexchemische Verbindungstypen
4. Die Maskierung von Reaktionen und deren analytische Auswertung
5. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Verbindungen und deren analytische Auswertung
6. Über die spezifische oder selektive Wirksamkeit von Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppierungen
7. Löslichkeitsbeeinflussung durch Wirkung bestimmter Gruppen
8. Löslichkeitsbeeinflussung durch Beschwerungseffekte
9. Kapillarerscheinungen bei Tüpfelreaktionen
10. Fluorescenzanalyse und Tüpfelreaktionen

Spezieller Teil (S. 141—513)

1. Allgemeine Bemerkungen zur Tüpfelanalyse und deren Weiterentwicklung
2. Die zur Durchführung von Tüpfelreaktionen erforderlichen Behelfe
3. Nachweise von Metallen
4. Nachweise von Säuren
5. Systematische Aufsuchung der Bestandteile von anorganischen Gemischen durch Tüpfelreaktionen
6. Verwendung von Tüpfelreaktionen in der qualitativen organischen Analyse
7. Anwendung von Tüpfelreaktionen für Reinheitsprüfungen, technische Proben und Mineraluntersuchungen
8. Tabellarische Übersicht der bei Tüpfelreaktionen erreichbaren Erfassungsgrenzen

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

Aus den Besprechungen der beiden ersten Auflagen

Nach unseren Erfahrungen wird jeder, der einmal Tüpfelreaktionen benutzt hat, diese in allen geeigneten Fällen mit Vorliebe verwenden. Die klaren und zuverlässigen Arbeitsvorschriften ermöglichen auch bei minimalen Substanzmengen ein äußerst sicheres Arbeiten. *„Zeitschrift für analytische Chemie", Bd. 101, Heft 3/4*

Man darf schon heute mit voller Berechtigung die Vorhersage wagen, daß künftige Arzneibücher im Zeichen der Tüpfelanalyse stehen werden. Je einfacher, ökonomischer und rascher eine analytische Methode arbeitet, um so wirkungsvoller gestaltet sich ihre Anwendung in der Apotheke. Die Reaktionen sind sehr empfindlich, weitgehend spezifisch und zuverlässig. Der Substanz- und Reagensverbrauch beschränkt sich auf einen Bruchteil des nach den gegenwärtigen Arzneibuchreaktionen üblichen. Mit Hilfe der FEIGL'schen Methoden wird es der Apotheke möglich sein, den hochgestellten Anforderungen der Volksgesundheit bedeutend leichter als jetzt nachzukommen. *„Pharmazeutische Presse", Heft 3, 1935*

„Lehr- und Handbuch spezifischer Reaktionen", so könnte man dieses, allenthalben als Standardwerk anerkannte Buch Fritz Feigls nennen. Die Anwendung dieser spezifischen Reaktionen, vorzugsweise in Form der zeit- und materialsparenden Tüpfelreaktion, hat in immer steigendem Maße in die wissenschaftlichen und vor allem auch technischen Laboratorien Eingang gefunden, so daß es heute unter Umständen eine große Unterlassungssünde darstellt, wenn der Chemiker während seiner Ausbildung nicht wenigstens prinzipiell, resp. an Hand bestimmter Beispiele von diesem Gebiet Kenntnis erhält.
R. Fricke in „Zeitschrift für Elektrochemie", 1935, Heft 8

Prof. Feigl's name is now a household word in connexion with micro chemikal reactions, and it is beyond doubt that such methods have been of the utmost value in the devolopment of all branches of chemistry. So it is a great boon to have a collection of the reactions — now called Spot Tests — which are available for the detection of elements or groups on the micro scale and require only simple apparatus.
„Chemistry and Industrie", Bd. 57, Nr. 18

Der theoretische Teil des Buches, welcher die wissenschaftlichen Grundlagen der Chemie der spezifischen Reaktionen vermittelt, wurde nach dem Stand der derzeitigen Kenntnisse ergänzt, wodurch eine lückenlose Darstellung der für analytische Forschungsarbeiten wichtigen Tatsachen erzielt worden ist.
M. Niessner in „Oesterreichische Chemiker-Zeitung" Nr. 9, 1935

Bei der Durchsicht fällt die Unzahl von spezifischen Reaktionen auf, die dem Biochemiker und Mediziner in vielen Fällen gute Hilfe leisten können und sicher auch manche Anregung vermitteln werden. Dabei sind die ausgeführten Reaktionen so zahlreich, daß sich leicht eine für den konkreten Fall passende herausfinden läßt. *„Klinische Wochenschrift", Heft 16, 1935*

Es sieht so aus, als ob gerade auf dem so komplizierten Gebiete der organischen Analyse die Vielseitigkeit der Tüpfelmethoden die lang ersehnte Rettung bringen wird.
C. J. van Nieuwenburg in „Mikrochemie", 1935, Bd. XVII, Heft 2

The title of the book should not deter chemist whose field is not analytical chemistry from reading it. The wealth of information on general problems of analytical chemistry which the author presents in the 128 pages of the theoretical part will be of interest to every chemist. The organic chemist will find chapters 6 and 7 especially valuable.
„Physics and Chemistry", 1937

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig

558 Printed in Germany *Bibliographisches Institut AG. Leipzig*

vorgehoben worden, daß sich native Zellulose, wie etwa möglichst schonend behandelte Baumwoll-linters, in konzentrierten Salzlösungen nicht lösen solle. Die von uns durchgeführten Versuche konnten dies bestätigen. Auch in konzentrierter Kalziumrhodanid-Lösung war es nicht möglich, Linters aufzulösen, und zwar unter den gleichen Bedingungen, bei denen mit Papier oder Verbandwatte klare Lösungen erhalten wurden. Die Linters zeigte lediglich eine Quellung, wenn auch auf das Vielfache ihres Ausgangsvolumens. Möglicherweise liegt in dieser verschiedenen Natur der Ausgangszellulose auch der Grund für die in der Literatur oft widerstreitenden Ansichten über das Lösevermögen konzentrierter Salzlösungen auf Zellulose.

Zelluloselösungsversuche in anderen Salzlösungen.

14. Die Einschränkung der Weimarn'schen Behauptung folgt weiterhin aus dem negativen Befund, der bei einer ganzen Reihe anderer Salze noch festgestellt wurde. Die Versuche wurden sowohl bei Normaldruck als auch unter Verwendung von Überdruck durchgeführt. In etwa 70—80° gesättigte Neutralsalzlösungen wurden jeweils 0,1—0,2 g Zellulose gegeben und die Lösung im Ölthermostaten auf 150° erhitzt. Trat nach mehrstündiger Erhitzungszeit keine Lösung der Zellulose ein, so wurde der Versuch im Autoklaven wiederholt. Die Temperatur betrug hierbei, wenn nicht anders angegeben, 178—182°, der Druck betrug 5—6 Atm. Sämtliche Autoklavenversuche wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Länger als 50 Stunden wurde nicht erhitzt. War die Zellulose bis dahin nicht gelöst, so wurde der Versuch abgebrochen[50]).

Von den untersuchten Salzen verhielten sich nur Lösungen von $Al(CNS)_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $Ca(CNS)_2$, $Ca(NO_3)_2$, NaCNS, $K_2[HgJ_4]$ und eine Mischung von $HgCl_2 + NaCl$ als lösungsaktiv. Von einigen dieser Salze war eine derartige Wir-

Tabelle XIII.

Salze	Erhitzungsdauer im Ölbad bei 150° (ohne Druck)	Erhitzungsdauer im Autoklaven bei 178—182° und 5—6 Atmosphären
$Al(CNS)_3$	+ $^1/_2$ Std. bei 120°	
$AlCl_3$	+ 20 Min. bei 75°	
Natriumtetraaluminat	— 30 Std. bei 150°	
$Ca(NO_3)_2$	— 35 Std. bei 150°	+ 3 Std. 200°, 11 Atmosphären
$CaCl_2$	— 35 Std. bei 150°	— 60 Std. Papier verkohlt
$ZnCl_2$	+ 10 Min. bei 70°	
NaCNS	+ 10 Std. bei 150°	
NaCl	—	+ 17 Std.
$NaNO_3$	— 35 Std. bei 150°	— 17 Std.
Na_2SO_4	— 31 Std. bei 150°	— 40 Std.
Na_2HPO_4	— 17 Std. bei 150°	
KCNS	— 50 Std. bei 150°	— 1 Std. 135° und 2 Atm. Salz zersetzt sich
KJ	— 50 Std. bei 150°	— 8 Std.
KJ_3	— 50 Std. bei 150°	
NH_4CNS	— 50 Std. bei 150°	— 1 Std. bei 135° und 2 Atm. Salz zersetzt
Kadmiumquecksilberjodid	— 18 Std. bei 150°	
$HgCl_2$	— 25 Std. bei 150°	
$Hg(CN)_2$	— 31 Std. bei 150°	
$HgCl_2 + NaCl$	+ 4 Std. bei 150°	
$K_2[HgJ_4]$	+ 10 Min. bei 100°	
CdJ_2	— 30 Std. bei 150°	— 8 Std. bei 150° und $5^1/_2$ Atmosphären
Aquopentammin-Kobaltichlorid	— 20 Std. bei 150°	
Kobaltikaliumchlorid	— 20 Std. bei 150°	
Kobaltiammoniumnitrat	— 20 Std. bei 150°	
$Ca(CNS)_2$	+ 20 Min. bei 100°	

Anmerkung: Natriumtetraaluminat wurde angewandt, weil es sich als außerordentlich löslich erweist. Es wurde nach folgender Vorschrift[51]) hergestellt: In 100 ccm Wasser wurden 150 g NaOH gelöst und diese starke Lauge durch Filtration vom abgeschiedenen Karbonat befreit. Zur Lauge wurden darauf 25 g Aluminiumhydroxyd (Merck) gegeben und am Rückflußkühler bis zur Lösung der Tonerde gekocht. Die Aluminatlösung wurde heiß filtriert und anschließend in einem Thermostaten von 40° C gebracht. Bei dieser Temperatur schied sich nach 2—4 Tagen eine reichliche Menge Tetraaluminat aus. Die Kristalle wurden abfiltriert, auf Ton gestrichen, um sie von noch anhaftender Mutterlauge zu befreien und im Vakuumexsikkator getrocknet und aufbewahrt[51]).

[50]) Siehe auch R. O. Herzog und F. Beck, Z. physiol. Chem. **111**, 292 (1920); P. P. v. Weimarn, Kolloid-Z. **29**, 197 (1921).

[51]) R. Scholder und W. Kleeberg, Chem. Lab. Univ. Halle, noch nicht veröffentlichte Arbeit.

kung bereits bekannt, so von $ZnCl_2$, $Ca(CNS)_2$ und der Thoulet'schen Lösung (Kalium-Quecksilberjodid). Bei den anderen wurde sie neu festgestellt. Das Gemisch $HgCl_2$ + NaCl bestand aus 10,2 g $HgCl_2$, 2,2 g NaCl und 5 g H_2O. Dieses Gemisch wurde darum benutzt, weil es besonders heftig auch auf Stärke einzuwirken imstande ist[52]).

Die Ergebnisse sollen nur kurz tabellarisch zusammengefaßt werden (Tabelle XIII), + = Lösung, — = keine lösende Wirkung.

Zelluloselösungsversuche in einigen organischen Stoffen.

15. Anhangsweise sei eine weitere Tabelle angeführt, die einige Versuche mit organischen Stoffen noch enthält. Waren diese Stoffe bei Zimmertemperatur fest, so wurden sie als konzentrierte wässerige Lösung verwandt. Waren sie flüssig, so gelangten sie in reiner Form zur Anwendung. Die Autoklavenversuche wurden ebenfalls in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Tabelle XIV zeigt die untersuchten Systeme.

Tabelle XIV.

Organisches Lösungsmittel	Erhitzungsdauer im Ölbad bei 150° (ohne Druck)	Erhitzungsdauer im Autoklaven bei 180° bis zu 9 Atmosphären
Monoazetin	— 10 Std. bei 150°	15 Std. bei 175°, 2 Atm. Azetin zersetzt
Triazetin	— 10 Std. bei 150°	16 Std. 170°, 2 Atm. Z. ungelöst
Glyzerinphosphorsäure (50 Proz.)	± 3 Std. bei 150°	± Z zerstört
Glyzerinphosphorsaures Kalzium	— 5 Std. bei 150°	— 7 Std. bei 180° und 8 Atmosphären
Triäthanolamin	— 8 Std. bei 150°	— 16 Std. bei 180°, $8^1/_2$ Atmosphären
Glykol (u. + HCOOH)	— 12 Std. bei 150°	— 20 Std. bei 180°, 5 Atmosphären
Äthylenchlorhydrin	± Z. zerstört	
Glyzerin	— 12 Std. bei 150°	— 20 Std. bei 180°, $2^1/_2$ Atmosphären
Glyzerin + HCl	— 8 Std. bei 150°	— 4 Std. 175°, $3^1/_2$ Atm. Z. zerstört, Lös. schwarz
Glyzerin + CH_3COOH	— 8 Std. bei 150°	— 7 Std. 175°. 3 Atm. Z. unverändert
Glyzerin + HCOOH (90 Proz.)	— 8 Std. bei 150°	— 50 Std. 175°, 3 Atm. Z. zerstört (Tröpfchen)
Naphthalin-sulfosaures-Natrium	— 20 Std. bei 130°	— 15 Std. 175°, 8 Atmosphären
Rohrzucker	— 2 Std. bei 120°	
Rohrzucker + $CaCl_2$	— 20 Min. bei 120°	Lösung wird dunkel
Rohrzucker + 0,5 ccm 25proz. HCl	— 20 Min. bei 120°	Lösung dunkel
Traubenzucker	— 8 Std. bei 125°	
Traubenzucker + $CaCl_2$	— 2 Std. bei 120°	Lösung dunkelbraun
Traubenzucker + 0,5 ccm HCl	— 10 Min. bei 120°	Lösung schwarz
Traubenzucker + 0,5 ccm HCOOH	— 10 Min. bei 120°	— 4 Std. 108°, Lösung dunkel
Anilin + HCl	— 4 Std. bei 150°	
Anilin + NHO_3	— 4 Std. bei 150°	
Dimethylanilin + HCl	— 4 Std. bei 150°	
Dimethylanilin + HNO_3	— 4 Std. bei 150°	
Techn. Milchsäure (50 Proz.)	— 2 Std. bei 150°	± 2 Std. 170°, Z. zerstört, Lösung schwarz
Milchsäure reinst	— 2 Std. bei 150°	± 5 Std. 170°, Z. zerstört, Lösung schwarz
Milchsaures Natrium	— 2 Std. bei 150°	± $4^1/_2$ Std. 170°, Z. zerstört, Lösung schwarz
Tetramethyljodid	— 8 Std. bei 150°	— 14 Std., 165°, 8 Atmosphären
Tetraäthyljodid	— 8 Std. bei 150°	— 14 Std., 175°, 9 Atmosphären
Quecksilbersulfosalizylat	— 15 Std. bei 130°	
Harnstoff	— 15 Std. bei 140°	
Sulfoharnstoff	— 15 Std. bei 137°	

Die Tabelle XIV zeigt, daß die angeführten Stoffe kein Dispergierungsvermögen für Zellulose besitzen. Tritt wirklich Lösung ein, wie z. B. bei Milchsäure, Glyzerinphosphorsäure und Äthylenchlorhydrin, so schreitet der Dispergierungsprozeß hier so schnell fort, daß in kürzester Zeit die gelösten Zelluloseteilchen abgebaut, verzuckert oder gar verkohlt werden. Vielleicht gelingt es, stabilere Lösungen in den genannten Stoffen durch systematische Konzentrationsabstufungen zu erhalten. Die Versuche wurden nach dieser Richtung im Verlaufe der Arbeit jedoch nicht weiter fortgesetzt.

Etwas ausführlicher sollen noch die Lösungsversuche mit Glyzerin besprochen werden. Glyzerin allein ist bei Anwendung von Druck und langer Erhitzungsdauer ohne Einwirkung auf Zellulose. Fügt man dem Glyzerin dagegen nur einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu, so bildet sich ein dunkelbraunes, plastisches Produkt. Von der Zellulose ist nichts mehr zu erkennen. Vielleicht wird die hier stattfindende Reaktion hervorgerufen durch eine in Gegenwart der Salzsäure

[52]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden 1927), 179.

katalytisch beschleunigte Bildung von Polyglyzerin. Das erwähnte plastische Produkt entsteht bereits, wenn man die Mischung nur 30 Minuten auf 175° bei 4 Atmosphären erhitzt. Verwendet man eine gleiche geringe Menge einer schwächeren Säure, wie etwa Essig- oder Ameisensäure, so ist von der Zellulose ebenfalls nichts mehr zu erkennen. Die Lösung ist in diesem Falle jedoch klar und nur schwach gelblich gefärbt (die gleiche Färbung tritt allerdings auch bei Erhitzung von Glyzerin und Ameisensäure allein ohne Zellulose auf). Bei Zusatz von Wasser findet hingegen keine Fällung statt.

Zellulose in Glyzerin + einige Tropfen verdünnter Ameisensäure wurde 40 Stunden bei 170° und 3 Atmosphären erhitzt. Nach dieser Zeit waren Zellulosefäserchen unter dem Mikroskop nicht mehr zu erkennen. Die Lösungen waren je nach der Zellulosekonzentration schwach gelb bis braun gefärbt. Dagegen zeigte die mikroskopische Untersuchung einen anderweitigen eigenartigen Effekt. Es wurden in der Lösung eine große Zahl einzelner, kugelförmiger Teilchen beobachtet, die eine mittlere Größe von $\sim 1{,}5\,\mu$ und einen mittleren Abstand von $\sim 5\,\mu$ besaßen. Bei Beobachtung des Bildes glaubte man fast, eine Emulsion zu betrachten. In höher konzentrierten Zelluloselösungen aggregierten sich diese Tröpfchen zu traubenförmig aneinandergereihten Gebilden. Beistehende Mikrophotographie (Fig. 11) zeigt solche Traubenaggregate in einem 1proz. Glyzerinzellulosesystem. Die dünnen verwaschenen Linien stellen einzelne Tröpfchen dar, die sich in Strömung bzw. Bewegung befanden.

Fig. 11

Die Systeme setzen auch nach Monaten nicht ab. Erst wenn die Lösungen mit viel Wasser verdünnt wurden, bildeten sich schwach gelb gefärbte Suspensionen. Allmählich schied sich jetzt ein bräunlicher Niederschlag ab. Nach 10—20 Tagen war die überstehende Flüssigkeit klar. Die zunächst gebildeten Suspensionen liefen durch Barytfilter glatt hindurch, ihre Absetzgeschwindigkeit konnte durch Zusatz von Aluminiumsulfat beschleunigt werden. Eine Farbreaktion auf Zellulose durch Chlorzink-Jodkaliumlösung ließ sich mit dem ausgefällten braunen Niederschlag nicht ausführen. Eine vollkommen violette Färbung des Niederschlages konnte nicht erhalten werden. Vermutlich bestehen diese eigenartigen Tröpfchengebilde aus bestimmten Abbauprodukten der Zellulose, die in Gegenwart von Glyzerin oder Glykol entstehen. Vor etwa 8 Jahren machten bereits B. Rassow und F. Weber[53]) die gleiche Feststellung bei der Prüfung der Einwirkung von Glykol auf Baumwollzellulose. Auch diese Forscher beschrieben bereits die gleichen traubenartigen Gebilde.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Auflösungsvorgang von Zellulose (Filtrierpapier) in konzentrierten $Ca(CNS)_2$-Lösungen studiert. Bei geringen Salzkonzentrationen findet Quellung der Zellulose statt, bei größeren Konzentrationen und erhöhten Temperaturen tritt Lösung ein. Die Konzentrationsschwelle, oberhalb der Lösung eintritt, liegt bei ~ 52 Proz. $Ca(CNS)_2$.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Lösungen gleichen Zellulose-, aber verschiedenen Salzgehaltes wird gemessen. Bei tieferen Temperaturen (40°) ist der Konzentrationskoeffizient der relativen bzw. spezifischen Viskositäten groß, bei höheren Temperaturen (60° und mehr) werden praktisch konstante Viskositätswerte erhalten.

3. Variiert man bei der Auflösung die Zellulosekonzentration und hält die $Ca(CNS)_2$-Konzentration konstant, so entstehen Lösungen, deren Viskositäten nicht einfach symbat mit der Zellulosekonzentration ansteigen. Im Bereiche kleiner Zellulosekonzentrationen wird ein Maximum beobachtet, wie dies auch bei anderen Kolloid-Elektrolyt-Gemischen gelegentlich erhalten wird.

4. Sowohl mit Erhöhung der Temperatur als auch mit Verlängerung der Erhitzungsdauer tritt

[53]) F. Weber, Diss. (Borna 1929), 5.

eine beginnende Gelbfärbung der Lösung ein, die die Folge stattfindender Abbau- und Zersetzungsreaktionen ist. Parallel damit vermindert sich die Viskosität der Lösungen.

5. Die Alterung der Zelluloselösungen ist mit Viskositätszunahmen und dem Auftreten von Strukturviskosität verknüpft. Letztere wird im Tsuda-Viskosimeter gemessen.

6. Die Fällungswirkung von Wasser, Alkohol und Azeton auf Zellulose-$Ca(CNS)_2$-Lösungen wird untersucht. Die Alkohole sowie Azeton verhalten sich stärker fällungsaktiv als Wasser. Bei Zugabe geringer Mengen Alkohol durchläuft die Viskosität der Lösung ein Maximum.

7. Die Viskositäten der Ausgangszellulose in Kupferoxydammoniaklösungen werden gemessen und mit denen aus $Ca(CNS)_2$-Lösung gefällter Zellulose im gleichen Lösungsmittel verglichen. Die erhaltenen Viskositätskurven stimmen praktisch überein.

8. Die Adsorption von Kalzium an Zellulose wird bestimmt. Die Adsorptionskurve durchläuft ein Maximum, ein Zeichen für die gleichzeitige Mitadsorption von Lösungsmittel. Die Menge des von der Zellulose gebundenen Kalziums wird durch Untersuchung der Ultrafiltrate ermittelt.

9. Eine Auflösung von Zellulose in Kalziumnitrat-Lösung ist nur unter Anwendung von erhöhtem Druck möglich. Auch unter diesen Bedingungen löst sich die Zellulose jedoch nur teilweise auf. Die „Bodenkörperregel" wird am vorliegenden System studiert.

10. Mit Kalziumchlorid-Lösungen ließ sich eine Auflösung der Zellulose nicht erreichen. Der Einfluß der Anionen auf den untersuchten Lösevorgang entspricht demnach der lyotropen Reihe: $CNS > NO_3 > Cl$.

11. Von weiteren untersuchten Salzen erweisen sich als besonders lösungsaktiv: $Al(CNS)_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, NaCNS, $K_2[HgJ_4]$ und ein Gemisch von $HgCl_2 + NaCl$.

12. Im Gegensatz zu Filtrierpapier ist native Zellulose, z. B. Linters, in $Ca(CNS)_2$-Lösungen nur quellbar, Auflösung tritt nicht ein.

13. Es werden einige Versuche mit organischen Stoffen als Lösungsmittel mitgeteilt. Die Mehrzahl dieser Stoffe ist inaktiv oder führt zu Zersetzungen.

* * *

Die Verfasser möchten Herrn Prof. Wo. Ostwald herzlich danken für sein Interesse und seine Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Versuche. Die Verfasser danken außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung apparativer Hilfsmittel sowie einer finanziellen Beihilfe an den einen von ihnen.

Elektrokinetische Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulosederivaten.

IV. Das ζ-Potential der Nitrozellulose.

Von K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda.

(Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Eingegangen am 3. März 1938.)

Einleitung.

Aus der Symbasie zwischen dem Quellungsgrade bzw. der Quellungsgeschwindigkeit und dem Wert $\zeta_0 - \zeta_\infty = \Delta\zeta \left(\text{oder } \frac{\Delta\zeta}{\zeta_0}\right)$ bzw. $\left(-\frac{d\zeta}{dt}\right)$[1]) wurde in den vorangehenden Mitteilungen (1) folgender Schluß gezogen: der Solvatationsgrad (Hydratationsgrad) bzw. der Solvatationsvorgang (Hydratationsvorgang) sowohl der Zellulose in Wasser wie auch der Nitrozellulose in organischer Flüssigkeit verläuft nach Maßgabe des Wertes für das ζ-Potential bzw. seiner zeitlichen Veränderung, d. h. der Wert $\zeta_0 - \zeta_\infty$ oder $\frac{\Delta\zeta}{\zeta_0}$ ist ein Maß für die Solvatationskapazität und $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ für die Solvatationsgeschwindigkeit.

In Fortsetzung der vorangehenden Arbeiten soll in dieser Arbeit von Ergebnissen berichtet werden, die bei Untersuchung des ζ-Potentials von Nitrozellulose mit verschiedenem Stickstoffgehalt in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol im Zusammenhang mit ihrer Quellungsfähigkeit und der zeitlichen Veränderung dieses ζ-Potentials erhalten wurden.

[1]) Worin ζ_0 das ζ-Potential der Zellulose bzw. ihrer Derivate gleich nach dem Eintauchen der Probe in die Flüssigkeit, ζ_∞ nach Erreichung des Solvatationsgleichgewichts und $\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials bedeutet.

Experimenteller Teil.

1. Die Herstellung der Nitrozellulosepräparate.

Gereinigte Ramiefasern wurden mit den folgenden Nitriergemischen bei 20° C 4—6 Stunden lang nitriert.

Tabelle I.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
H_2SO_4	47,80	44,14	42,69	41,25
HNO_3	49,81	45,99	44,47	42,90
H_2O	2,39	9,87	12,84	15,85

Bei den Präparaten Nr. 1 und Nr. 2 wurde die überschüssige Säure nach beendeter Nitrierung abgepreßt und das Nitriergut unter Kühlung und Rührung portionsweise in Eisessig eingetragen. Nach gründlichem Abpressen wurde dreimal in frischer 25proz. Essigsäure (jedesmal 3 Stunden) zum Sieden erhitzt, dreimal mit Alkohol (jedesmal 5 Stunden) gekocht und schließlich zur Entfernung der letzten Spur H_2SO_4 mit öfters gewechseltem kochendem Wasser gewaschen. Bei den Präparaten Nr. 2 und Nr. 3 wurde das Nitriergut nach dem Abpressen der Säure in gekühlte 25proz. Essigsäure eingetragen und mit wiederholt gewechseltem kochendem Wasser so lange gewaschen, bis die letzte Spur H_2SO_4 verschwunden war.

Alle Präparate wurden in einem Vakuumtrockenschrank bei 50° C getrocknet und endlich in einem Phosphorpentoxyd-Exsikkator lange aufbewahrt, bevor sie für die Versuche verwandt wurden.

2. Die Bestimmung des Strömungspotentials.

Fig. 1 zeigt die verwandte Strömungspotentialzelle.

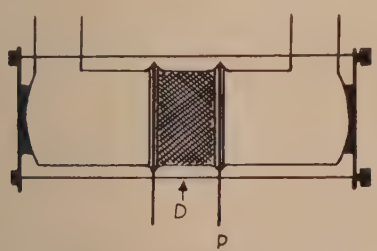


Fig. 1. Strömungspotential-Zelle.
P Gold-Elektrode, D Nitrozellulose-Diaphragma.

6 g des Präparates wurden exakt abgewogen und als Diaphragmamaterial in die Zelle dicht eingepackt. Als Elektrometer zur Messung des Strömungspotentials wurde wie in der vorangehenden Arbeit (2) ein Tetrodenelektrometer benutzt. Die Strömungspotentiale H wurden mindestens 7—8mal (unter Umständen 20mal) bei verschiedenen Drucken P gemessen und die durchschnittlichen Ergebnisse des Wertes $\frac{H}{P}$ zur Ausrechnung des ζ-Potentials verwendet. (Betreffs der Meßtechnik siehe die vorangehende Mitteilung.)

3. Die Bestimmung der spez. Leitfähigkeit.

Bei der Leitfähigkeitsmessung der Flüssigkeit, in welche derjenige feste Stoff, dessen Affinität, also Lyophilität, zu dieser Flüssigkeit sehr groß ist, eingetaucht wird, ist zu berücksichtigen, daß die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit von der Stärke der Flüssigkeitsströmung oder überhaupt sehr abhängig davon ist, ob die Flüssigkeit strömt oder nicht — wahrscheinlich deshalb, weil die Flüssigkeitsströmung auf die Bildung der Solvatschicht einen mehr oder weniger großen Einfluß ausüben dürfte.

Es ist eben die Frage, welcher Wert für die spez. Leitfähigkeit der Flüssigkeit in Betracht kommt, d. h. also, ob der vor, während oder nach der Flüssigkeitsströmung gemessene Wert der spez. Leitfähigkeit für die Berechnung des ζ-Potentials in Betracht kommt.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde hierfür der Wert der Leitfähigkeit gleich nach der Flüssigkeitsströmung in der Zelle unter der Annahme herangezogen, daß dabei die Messung der Leitfähigkeit unter den gleichen Bedingungen, bei denen das Strömungspotential bestimmt wird, ausgeführt wird.

Zur Messung der Leitfähigkeit wurde die Wheatstone'sche Brücke mit Röhrenverstärker verwandt.

4. Die Widerstandskapazität des Gefäßes.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität der Zelle wurde als Eichflüssigkeit 0,01 n KCl-Lösung benutzt und der Widerstand der mit der KCl-Lösung gefüllten Zelle bei 20° C gemessen.

Mit Rücksicht darauf, daß die Widerstandskapazität der mit lyophilem Diaphragmamaterial gefüllten Zelle von dem Quellungsgrade dieses Materials abhängt, wurde die obengenannte Widerstandsmessung zweimal, also vor und nach der Messung des Strömungspotentials und der Leitfähigkeit, ausgeführt. Von den beiden erhaltenen Ergebnissen wurde der Durchschnitt genommen, mit welchem die Widerstandskapazität der Zelle berechnet wurde.

5. Die Ausrechnung des Wertes des ζ-Potentials.

Aus den in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Ergebnissen für den Wert $\left(\frac{H}{P}\right)$ und die spez. Leitfähigkeit $\varkappa_s$ wurde das ζ-Potential nach der bekannten Smoluchowski-Helmholtz'schen Gleichung errechnet.

Experimentelle Ergebnisse.

A. Das ζ-Potential der Nitrozellulose in Wasser.

Die Ausrechnung des Wertes des ζ-Potentials aus den experimentellen Ergebnissen sei an dem Beispiel eines Nitrozellulosepräparates erläutert (Tabelle II).

Tabelle II.
(Präparat Nr. 1, 30 Stdn. nach dem Eintauchen.)
Temperatur 20° C;
$\eta = 0{,}01005$ Poise; $\varepsilon = 80{,}37$; $\varkappa_s = 2{,}516 \cdot 10^{-6}$ Mho.

Druck P (cm Hg)	Ström.-Pot. H (MV.)	$\frac{H}{P}$ (MV./cm Hg)
2,112	94,29	44,64
1,812	81,41	44,92
1,552	72,54	46,68
1,414	65,25	46,14
1,974	87,82	44,48
1,712	78,53	45,87
1,492	71,65	48,02
2,007	89,76	44,72
1,715	78,21	45,65
1,532	69,64	45,45
	Durchschnitt	**45,66**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{0{,}01005}{80{,}37} \cdot 45{,}66 \cdot 2{,}516 \cdot 10^{-6} = (-)12{,}17 \text{ MV.}$$

Die auf diese Weise an verschiedenen Präparaten der Nitrozellulose erhaltenen Ergebnisse für das ζ-Potential sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III.

Präparat Nr.	Stickstoffgehalt (in Proz.)	Widerstandskapazität	Zeit n. d. Eintauchen der Probe (i. Stdn.)	H/P (MV./cm Hg)	$\varkappa_s$ (Mho)	$-\zeta$(MV.)
1	13,52	0,4107	5,5	48,31	$2{,}376 \cdot 10^{-6}$	12,17
			25	46,03	$2{,}461 \cdot 10^{-6}$	12,01
			30	45,66	$2{,}516 \cdot 10^{-6}$	12,17
2	13,37	0,5625	6	38,68	$3{,}063 \cdot 10^{-6}$	12,55
			25	37,13	$2{,}834 \cdot 10^{-6}$	11,11
			30	36,81	$2{,}842 \cdot 10^{-6}$	11,08
3	12,83	0,4301	6	26,22	$4{,}362 \cdot 10^{-6}$	12,12
			25	21,19	$4{,}938 \cdot 10^{-6}$	11,08
			30	20,09	$5{,}120 \cdot 10^{-6}$	10,88
4	12,00	0,4215	5	41,35	$3{,}065 \cdot 10^{-6}$	13,42
			25	36,15	$2{,}893 \cdot 10^{-6}$	11,08
			30	36,15	$2{,}634 \cdot 10^{-6}$	10,08

Diese Ergebnisse sind etwas verschieden von den von dem einen der Autoren (Kanamaru) früher mitgeteilten (3). Dies dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß bei der vorliegenden Arbeit die Reinigung der Nitrozellulosepräparate und des Wassers besonders sorgfältig durchgeführt und außerdem bei der Potentialmessung statt eines Quadrantenelektrometers ein für die Messung von sehr kleinen Potentialen noch geeigneteres Tedrodenelektrometer benutzt wurde.

B. Das ζ-Potential der Nitrozellulose in Äthylalkohol.

An einem Beispiele sei die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential aus den experimentellen Ergebnissen erläutert.

Tabelle IV.
(Präparat Nr. 2, 24,5 Stdn. nach dem Eintauchen.)
Temperatur 20° C;
$\eta = 0{,}01221$ Poise; $\varepsilon = 25{,}00$; $\varkappa_s = 6{,}074 \cdot 10^{-5}$ Mho.

Druck P (cm Hg)	Ström.-Pot. H (MV.)	$\frac{H}{P}$ (MV./cm Hg)
2,650	10,95	4,13
2,330	9,88	4,24
2,835	11,56	4,08
2,537	10,98	4,33
2,226	9,17	4,12
2,466	10,52	4,27
2,169	9,46	4,36
1,881	7,84	4,17
1,661	7,14	4,32
	Durchschnitt	**4,25**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{0{,}01221}{25{,}00} \cdot 4{,}25 \cdot 6{,}074 \cdot 10^{-5} = (-)\,10{,}69 \text{ MV.}$$

Die auf diese Weise an verschiedenen Präparaten von Nitrozellulose erhaltenen Ergebnisse für das ζ-Potential sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

Präparat Nr.	Stickstoffgehalt (in Proz.)	Widerstandskapazität	Zeit n. d. Eintauchen der Probe (i. Stdn.)	H/P (MV./cm Hg)	$\varkappa_s$(Mho)	$-\zeta$(MV.)
1	13,52	0,4107	1	4,59	$6,397 \cdot 10^{-6}$	12,15
			30	4,58	$6,302 \cdot 10^{-6}$	12,00
2	13,37	0,4203	1	4,76	$6,048 \cdot 10^{-6}$	11,92
			4	4,47	$6,149 \cdot 10^{-6}$	11,36
			6,5	4,47	$5,949 \cdot 10^{-6}$	11,01
			24,5	4,25	$6,074 \cdot 10^{-6}$	10,69
			30	3,92	$6,099 \cdot 10^{-6}$	10,00
3	13,37	0,4301	1,5	2,90	$8,893 \cdot 10^{-6}$	10,68
			4	2,18	$8,934 \cdot 10^{-6}$	8,06
			30	1,68	$9,100 \cdot 10^{-6}$	6,34
4	12,00	—	1	—	$12,66 \cdot 10^{-6}$	—
			4	0,00	—	0,00

C. Das ζ-Potential der Nitrozellulose in Methylalkohol.

Für dieses Experiment wurden diejenigen Proben der Nitrozellulose verwandt, welche unter Äthylalkohol lange aufbewahrt worden waren, bevor sie für die Versuche verwandt wurden. Es ist jedoch dabei zu befürchten, daß die in den Proben zurückgebliebenen Spuren der Flüssigkeit, in der die Proben eingetaucht und aufbewahrt waren, irgendwelche Einflüsse auf die Versuchsergebnisse ausüben können. Über diese Frage wird später in einer anderen Mitteilung Ausführliches berichtet werden. Zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Änderung des ζ-Potentials und der qualitativen Abschätzung der Ergebnisse wird man wohl auch bei der Benutzung der obengenannten Proben keinen großen Fehler begehen.

Tabelle VI.
(Präparat Nr. 1, 25 Stdn. nach dem Eintauchen.)
Temperatur 25° C;
$\eta = 0{,}00555$ Poise; $\varepsilon = 31{,}49$; $\varkappa_s = 6{,}854 \cdot 10^{-5}$ Mho.

Druck P (cm Hg)	Ström.-Pot. H (MV.)	$\frac{H}{P}$ (MV./cm Hg)
3,534	1,62	0,458
3,339	1,53	0,458
2,959	1,43	0,475
2,783	1,33	0,459
3,039	1,38	0,454
2,684	1,19	0,443
2,495	1,14	0,457
3,000	1,33	0,443
2,779	1,24	0,446
2,598	1,21	0,467
	Durchschnitt =	**0,456**

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^{3} \cdot \frac{0{,}00555}{31{,}49} \cdot 0{,}456 \cdot 6{,}854 \cdot 10^{-5} = (-)\,4{,}68\ \text{MV.}$$

Tabelle VII.

Präparat Nr.	Stickstoffgehalt (in Proz.)	Widerstandskapazität	Zeit n. d. Eintauchen der Probe (i. Stdn.)	H/P (MV./cm Hg)	$\varkappa_s$(Mho)	$-\zeta$(MV.)
1	13,52	0,6079	2	0,507	$6,532 \cdot 10^{-5}$	4,96
			25	0,456	$6,854 \cdot 10^{-5}$	4,67
2	13,37	0,7589	2	0,215	$14,03 \cdot 10^{-5}$	4,51
			7	0,191	$14,25 \cdot 10^{-5}$	4,07
			24,5	0,136	$15,09 \cdot 10^{-5}$	3,05
			29	0,130	$15,50 \cdot 10^{-5}$	3,01
3	12,83	0,9792	2	0,159	$21,01 \cdot 10^{-5}$	5,00
			4,5	0,172	$21,25 \cdot 10^{-5}$	5,48
			6	0,155	$21,61 \cdot 10^{-5}$	5,01
			24,5	0,132	$21,85 \cdot 10^{-5}$	4,31
			29	0,0762	$21,85 \cdot 10^{-5}$	2,49
4	12,00	löslich	—	—	—	—

An einem Beispiel sei die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential aus den experimentellen Ergebnissen erläutert (Tabelle IV).

Die auf diese Weise an verschiedenen Präparaten von Nitrozellulose in Methylalkohol erhaltenen Ergebnisse für das ζ-Potential sind in der Tabelle VII zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Es wurde zwar von vielen Forschern bereits versucht, irgendeine Regel ausfindig zu machen, die in allgemein gültiger Weise gestattet, die Beziehungen zwischen den lyophilen Eigenschaften der hochmolekularen organischen Verbindungen in Kontakt mit organischen Flüssigkeiten und den dielektrischen oder damit zusammenhängenden Eigenschaften der letzteren (4) (so z. B. der Dielektrizitätskonstante ε, der Molekularpolarisation P, dem Dipolmoment μ, dem Molekularvolumen V der Flüssigkeiten oder dem daraus errechneten Wert des μ/V nach Sakurada bzw. des μ^2/V nach Wo. Ostwald usw.) festzulegen und dadurch die Versuchsergebnisse in ein System zu bringen; aber bis jetzt ist keine Regel bekannt geworden, die für die lyophilen Eigenschaften aller hochpolymeren Stoffe in jeder Flüssigkeit allgemein gültig wäre.

Auch bei den in Frage stehenden Systemen läßt sich, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, kein allgemein gültiges Gesetz für die Beziehungen zwischen den verschiedenen obengenannten Eigenschaften der Flüssigkeiten und der Quellungs- bzw. Lösungsfähigkeit der Nitrozellulose in der betreffenden Flüssigkeit ableiten.

Tabelle VIII.

Lösungsmittel	Mol.-Gew. M	D.-K. ε	Molekularvolumen V $\left(\frac{M}{d_{20} \cdot N} \cdot 10^{23}\ \text{ccm}\right)$	Dipolmoment μ	Molekularpolarisat. P	$\mu^2/\varepsilon \cdot 10^{36}$	$\mu/V \cdot 10^{3}$
H_2O	19,02	80,37	18,0	1,70	17,39	0,0359	94,4
C_2H_5OH	46,05	25,00	58,4	1,64	51,80	0,106	27,9
CH_3OH	32,03	32,35	40,5	1,64	37,03	0,0831	40,5

Die Quellungs- bzw. Lösungsfähigkeit der Nitrozellulose in den obigen Flüssigkeiten nimmt nach folgender Reihe zu:

$$H_2O < C_2H_5OH < CH_3OH.$$

(Während Wasser für hochnitrierte Nitrozellulosen als ein Nichtquellungsmittel anzunehmen ist, ist die Quellungsfähigkeit der Nitrozellulose in Äthylalkohol verglichen mit der in Wasser etwas höher und die in CH_3OH am stärksten, so daß in C_2H_5OH Nitrozellulosen mit dem Stickstoffgehalt von weniger als 11,2 Proz. und in CH_3OH die mit weniger als 12,3 Proz. schon löslich sind.)

Bei der Betrachtung der Quellungs- bzw. Lösungsfähigkeit eines festen Stoffes (bzw. der dispersen Phase) gegenüber einem Lösungsmittel (bzw. einem Dispersionsmittel) ist die gegenseitige Beziehung der Eigenschaften der beiden begrenzenden Stoffe zu berücksichtigen.

Zwar stehen die obengenannten dielektrischen Eigenschaften der Flüssigkeit mittelbar im Zusammenhang mit der Stärke der Solvatationsfähigkeit, sind aber kein unmittelbares Maß dafür.

Das ζ-Potential ist aber eine der Grenzflächeneigenschaften, an der nicht nur die Eigenschaften der flüssigen Phase, sondern auch die der festen Phase beteiligt sind. Das ζ-Potential eines festen Stoffes in einem gewissen Zeitpunkt nach dem Eintauchen in eine Flüssigkeit ist also, wie in der vorangehenden Mitteilung nachgewiesen wurde (I), sowohl durch die Solvatationstendenz der Flüssigkeitsmolekeln, d. h. durch die Neigung, mit der sich die Flüssigkeitsdipole auf der Oberfläche der Nitrozellulose orientieren, wie auch durch die Solvatationsgeschwindigkeit bzw. den Solvatationsgrad (also die Dicke der Solvathülle) bestimmt.

So wurde aus den experimentellen Ergebnissen sowohl für die Sorptionsgeschwindigkeit bzw. Sorptionsisothermen der verschiedenen Zellulosepräparate und ihrer Derivate im Wasserdampf wie auch für die Quellungsgeschwindigkeit bzw. den Quellungsgrad der Nitrozellulose in verschiedenen organischen Flüssigkeiten in ihrer Beziehung zu den ζ-Potentialen und dessen zeitliche Veränderung in der betreffenden Flüssigkeit folgendes abgeleitet: ζ_0, das ζ-Potential der Zellulose bzw. ihrer Derivate gleich nach dem Eintauchen der Probe in die Flüssigkeit liegt um so höher, je stärker die Sorptions-, Quellungs- oder Lösungsfähigkeit der Flüssigkeit ist, die Erniedrigungsgeschwindigkeit des ζ-Potentials $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ gleich nach dem Eintauchen der Probe in die Flüssigkeit ist um so größer, je größer die Sorptions- bzw. Quellungstendenz der Flüssigkeit für Zellulose oder ihre Derivate ist, und der Grenzwert des

ζ-Potentials, ζ_∞, wird um so niedriger bzw. der Wert $\zeta_0 - \zeta_\infty$ um so größer, je größer der Sorptions- bzw. Quellungsgrad der Zellulose oder ihrer Derivate ist.

Diese Ableitung hat sich auch in den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit gut bestätigt.

Wie aus dem Verlauf der zeitlichen Änderung des ζ-Potentials der Nitrozellulose in Wasser (siehe Fig. 2) hervorgeht, steigt das anfängliche ζ-Potential der Nitrozellulosen, deren Stickstoffgehalt zwischen 13,37 Proz und 12,00 Proz. liegt, mit abnehmendem Stickstoffgehalt an und fällt damit der Grenzwert des ζ-Potentials dieser Proben, so daß die Erniedrigungsgeschwindigkeit $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ damit vergrößert wird, während die Nitrozellulose, deren Stickstoffgehalt 13,52 Proz. beträgt (Nitrozellulose Nr. 1), keine merkliche Änderung des ζ-Potentials zeigt.

Diese Ergebnisse sind gerade so, wie man sie nach der obigen Ableitung zu erwarten hat, in Anbetracht der bekannten Tatsache, daß die Hydratationsfähigkeit einer Nitrozellulose mit ihrem abnehmendem Stickstoffgehalt ansteigt.

Weil aber Wasser der Nitrozellulose gegenüber ein Lösungsmittel mit sehr kleiner Quellungsfähigkeit ist, ist der Unterschied des ζ-Potentials und seines zeitlichen Verlaufes bei den obigen drei Proben Nitrozellulose, wie man erwarten kann, sehr klein.

Auch bei den Ergebnissen für das ζ-Potential der obigen Nitrozellulosen in Äthylalkohol (Fig. 3) ist die Differenz zwischen dem Wert des anfänglichen Potentials und dem nach Erreichung des Solvatationsgleichgewichts $\zeta_0 - \zeta_\infty$ bei dem Präparate, dessen Stickstoffgehalt 13,52 Proz. beträgt, also am höchsten ist, am kleinsten, während das anfängliche Potential mit abnehmendem Stickstoffgehalt (von 13,37 bis 12,83 Proz.) ansteigt und der Grenzwert ζ_∞ gleichzeitig absinkt, so daß sowohl $\zeta_0 - \zeta_\infty$ wie auch $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ damit ansteigt.

Von großem Interesse ist die Tatsache, daß die Nitrozellulose, deren Stickstoffgehalt 12,00 Proz. beträgt, trotz ihres hohen anfänglichen ζ-Potentials schon nach 1,5stündigem Stehen in Äthylalkohol das Nullpotential zeigt.

Die Nitrozellulose mit 11,5—12,00 Proz. Stickstoffgehalt liegt gerade im Zustande des Quellungsmaximums und am Grenzzustande der Unlöslichkeit der Nitrozellulose in Äthylalkohol.

Dies spricht dafür, daß die Nitrozellulose gerade in demjenigen Gleichgewichtszustande, in dem sie so stark solvatisiert ist, daß sie nahe daran ist, sich aufzulösen, das Nullpotential zeigt. Den Grund für die obengenannten Erscheinungen könnte man, worauf die Autoren bereits früher hingewiesen haben, wahrscheinlich so erklären, daß sich in diesem Gleichgewichtszustand, bei

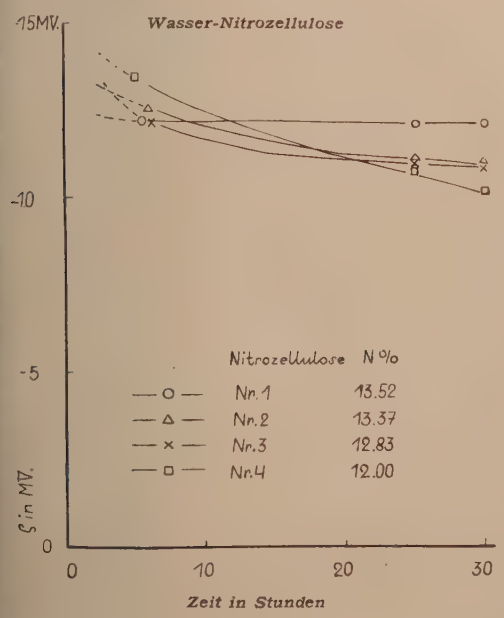


Fig. 2

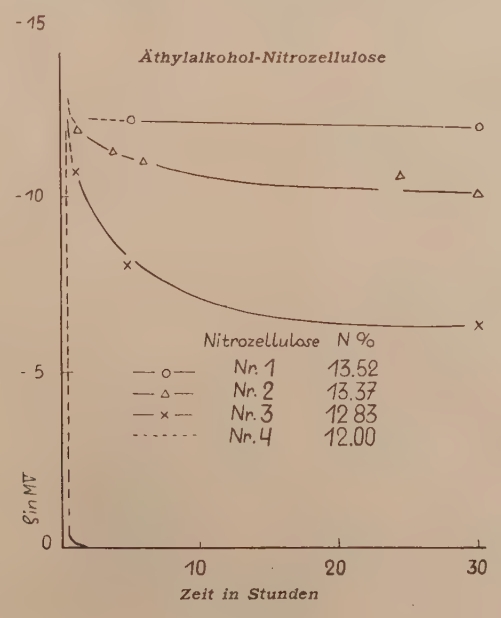


Fig. 3

dem das starke elektrische Feld der Oberfläche der festen Phase (der Nitrozellulose) bereits durch eine dicke, aus orientierten Dipolen bestehende fixierte Schicht umhüllt wird, die Grenzfläche dieser fixierten Schicht gegenüber der beweglichen Schicht so weit von dem elektrischen Feld der Oberfläche entfernt, daß die bei der Strömungspotentialmessung an der genannten Grenzfläche erfolgende elektrische Deformation nicht genügend groß ist, d. h., daß das durch die relative Bewegung der beweglichen Schicht gegenüber der fixierten Schicht verursachte Strömungspotential, also das ζ-Potential, eventuell unbemerkbar klein bleibt. Das ζ-Potential einer solchen Nitrozellulose gleich nach dem Eintauchen der Probe in Äthylalkohol muß aber sehr hoch sein; denn in diesem Augenblick, in dem die Flüssigkeitsdipole (Alkoholdipole) eine große Neigung zeigen, sich auf der Oberfläche der Nitrozellulose zu orientieren, ist eine große elektrische Deformation bei der Flüssigkeitsströmung an der Grenzfläche (fixierte Schicht/bewegliche Schicht) zu erwarten, d. h. diese Grenzfläche steht unter dem Einfluß des starken elektrischen Feldes der Oberfläche, und die Deformation wird um so größer sein, je stärker die Flüssigkeit durch die Oberfläche angezogen wird, mit anderen Worten, je stärker die Solvatationsfähigkeit der Flüssigkeit bzw. Lyophilität der Nitrozellulose wird.

Ganz in entsprechender Weise kann man auch die Ergebnisse für das ζ-Potential der Nitrozellulose in CH_3OH (Fig. 4) erklären.

So zeigt auch bei diesem Falle die Nitrozellulose, deren Stickstoffgehalt 13,52 Proz. beträgt (Nitrozellulose Nr. 1) den kleinsten ζ_0-Wert und den größten ζ_∞-Wert, also die kleinste Differenz ($\zeta_0 - \zeta_\infty$), während das anfängliche ζ-Potential der Nitrozellulose mit abnehmendem Stickstoffgehalt (von 13,37 bis 12,83 Proz.) ansteigt und der Grenzwert ζ_∞ gleichzeitig abfällt, so daß sowohl $\zeta_0 - \zeta_\infty$

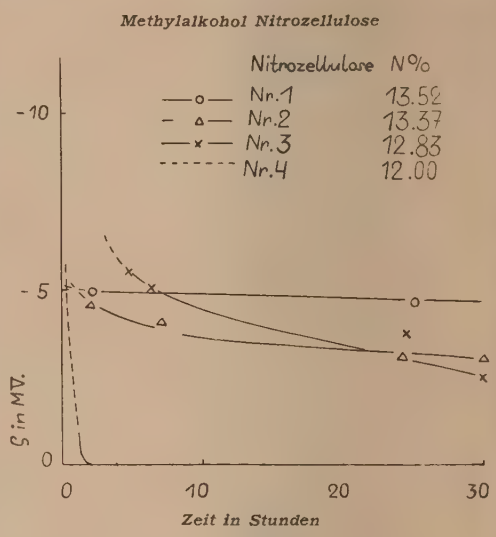


Fig. 4

wie auch $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ analogerweise ansteigt. Die Nitrozellulose, deren Stickstoffgehalt 12,00 Proz. beträgt, ist in CH_3OH löslich.

Wird die Differenz zwischen dem Wert des ζ-Potentials gleich nach dem Eintauchen der Probe in die Flüssigkeit und dem Wert nach Erreichung des Solvatationsgleichgewichts, also $\zeta_0 - \zeta_\infty$ (die absolute ζ-Potentialabnahme) und das Verhältnis dieser Differenz $\zeta_0 - \zeta_\infty$ zum anfänglichen Potential ζ_0, nämlich $\zeta_0 - \zeta_\infty / \zeta_0$ (die relative ζ-Potentialabnahme) für Nitrozellulose von verschiedenem Stickstoffgehalt in den obengenannten Flüssigkeiten berechnet und diese Werte mit der Quellungstendenz der Nitrozellulose in den betreffenden Flüssigkeiten verglichen, so erkennt man, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, sehr deutlich eine Symbasie zwischen diesen Werten und der Quellungstendenz.

Tabelle IX.

Quellungsmittel	Stickstoffgehalt d. Nitrozellulose	$\zeta_0 - \zeta_\infty$	$\frac{\zeta_0 - \zeta_\infty}{\zeta_0} \cdot 100$	Quellbarkeit der Nitrozellulose
Wasser	13,52	0,16	1,3	nicht quellbar
	13,37	1,47	11,9	nicht quellbar
	12,83	1,24	11,0	nicht quellbar
	12,00	3,34	24,9	schwach quellbar
Äthylalkohol	13,52	0,15	1,2	nicht quellbar
	13,37	1,92	16,1	schwach quellbar
	12,83	4,34	40,6	quellbar
	12,00	erheblich groß	∞	stark quellbar
Methylalkohol	13,52	0,24	5,8	schwach quellbar
	13,37	1,50	33,2	quellbar
	12,83	2,51	50,2	stark quellbar
	12,00	erheblich groß	∞	löslich

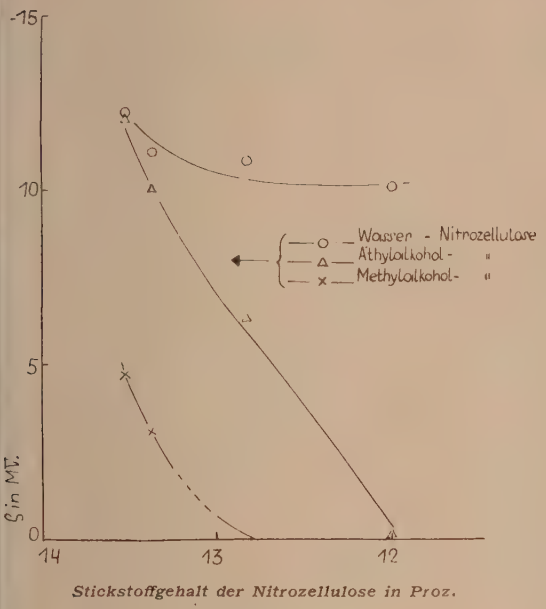


Fig. 5

In Fig. 5 ist der Zusammenhang zwischen dem Grenzwert des ζ-Potentials (ζ_∞) der Nitrozellulose und ihrem Stickstoffgehalt graphisch dargestellt. Sowohl daraus wie auch aus der oben wiedergegebenen Tabelle ist deutlich ersichtlich, daß der Grenzwert ζ_∞ um so niedriger bzw. das anfängliche Potential ζ_0 um so höher ist, je leichter quellbar die Nitrozellulose in der Flüssigkeit, je kleiner also der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose ist, so daß die Nitrozellulose im stärksten Quellungsmittel, also in Äthylalkohol bzw. Methylalkohol, zuletzt das Nullpotential zeigt, und zwar in dem Zustande, in dem sie schon so stark solvatisiert ist, daß sie nahe daran ist, sich aufzulösen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stehen also alle mit der durch den einen der Autoren (Kanamaru) früher abgeleiteten Regel gut in Übereinstimmung, nach der $\zeta_0 - \zeta_\infty$ ein Maß für die Solvatationskapazität sein soll, während $-\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)$ die Solvatationsgeschwindigkeit ausdrückt.

Somit hat die Theorie des einen der Verfasser über die Lyophilität der Zellulose bzw. deren Derivate wieder eine neue Stütze erhalten.

Es ist aber noch darauf aufmerksam zu machen, daß dann, wenn Wasser als flüssige Phase aufgenommen wird, nicht nur die durch die Wasserdipole gebildete Dipoldoppelschicht, sondern auch die durch die im Wasser enthaltenen Ionen gebildete Ionendoppelschicht in Betracht gezogen werden muß.

(Bezüglich der quantitativen Verhältnisse der beiden Doppelschichten sind weitere Untersuchungen im Gang, und zwar in der Weise, daß das ζ-Potential von Zellulose und ihren Derivaten von verschiedener Quellbarkeit und dessen zeitliche Veränderung in wässerigen Lösungen verschiedener Elektrolyte und die dabei beobachtete Konzentrationsänderung der Ionen untersucht wird.)

Es ist daher zwar zu vermuten, daß in Wirklichkeit die Struktur der Doppelschicht der Zellulose bzw. der Nitrozellulose sehr kompliziert ist, aber es darf jedoch auch angenommen werden, daß beim vollständig gereinigten Wasser die Wasserdipole die ausschlaggebende Rolle spielen, so daß also die obige Schlußbetrachtung im großen und ganzen richtig sein dürfte, besonders soweit der qualitative Zusammenhang zwischen den lyophilen Eigenschaften der Proben verschiedener Quellbarkeit und dem ζ-Potential bei entsprechenden Bedingungen betrachtet wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Versuche über das ζ-Potential und dessen zeitliche Veränderung an Nitrozellulose von verschiedenem Stickstoffgehalt in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol im Zusammenhang mit ihrer Quellungsfähigkeit unternommen.

2. Die Versuchsergebnisse stehen alle mit der durch den einen der Autoren (Kanamaru) früher abgeleiteten Regel gut in Übereinstimmung. Es wurde also gefunden

a) daß ζ_0, das ζ-Potential der Nitrozellulose, gleich nach dem Eintauchen der Probe in die Flüssigkeit um so höher liegt, je stärker die Quellungsfähigkeit der Flüssigkeit für die Nitrozellulose ist,

b) daß ζ_∞, der Grenzwert des ζ-Potentials, um so niedriger bzw. der Wert $\zeta_0 - \zeta_\infty$ um so größer ist, je größer der Quellungsgrad der Nitrozellulose ist, und

c) daß die Nitrozellulose gerade in dem Zustande, in dem sie so stark solvatisiert ist, daß sie nahe daran ist, sich aufzulösen, das Nullpotential zeigt.

Literatur.

1. K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936); K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937).

2. K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288, 294 (1938).
3. K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. (Cellulose Industry) **7**, 1 (1931), Japan.
4. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **29**, 100 (1921); **45**, 56, 114 (1928); I. Sakurada, Kolloid-Z. **48**, 277, 353 (1929); **49**, 52, 178 (1929); Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 25, 150 (1932); W. L. H. Moll, Kolloid-Z. **76**, 200 (1936); **77**, 85, 256 (1936); I. Sakurada, J. Soc. chem. Ind. (Japan) **36**, 1576 (1933).

Über die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate.

VI. Über die hydrophilen Eigenschaften von Hydratzellulose, die Aluminiumsalze höherer organischer Säuren fixiert hat. (Über feuchtigkeitsechtes Cellophan, III.)

Von Kisou Kanamaru, Akira Shiratori und Takayoshi Nakamura.
(Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

(Eingegangen am 17. März 1938.)

Auf Grund der experimentellen Tatsache, daß der Hydratationsgrad bzw. der Hydratationsvorgang der Zellulose nach Maßgabe des Wertes für das ζ-Potential der Zellulose bzw. seiner zeitlichen Veränderung in Wasser verläuft, hat der eine der Autoren (Kanamaru) früher eine Theorie über die Hydrophilität der Zellulose vorgeschlagen (1).

Auf Grund dieser Theorie hat er vorausgesagt, daß Zellulose gerade im neutralen Zustande die kleinsten hydrophilen Eigenschaften (die kleinste Hygroskopizität) zeigen soll und dies auch experimentell bestätigt. Demzufolge lädt sich Zellulose, da sie elektronegativ ist, durch Adsorption mehrwertiger Kationen oder aus den Hydrosolen solcher Hydroxyde bei einer bestimmten Adsorptionsmenge um. Es wurde gefunden, daß als Polyvalentmetalle dieser Art, welche in Form von Hydrosolen oder von Salzen die Umladung der Zellulose bewirken können, Al, insbesondere in Form von $AlCl_3$, die stärkste Umladungswirkung hat und vom praktischen Standpunkt aus am geeignetsten ist (2).

Der einzige Nachteil dieses Verfahrens, Zellulosesubstanzen wasserfest zu machen, auf den man auch, wenn man es zur Herstellung des technisch wertvollen feuchtigkeitsechten Cellophans anwenden will, Rücksicht nehmen muß, liegt darin, daß der so elektroneutral gemachte Zellulosefilm eine ungenügende Biegsamkeit hat, welche aber beim praktischen Gebrauch des Cellophans eine sehr wichtige und unentbehrliche Beschaffenheit ist (3). Die große Geschmeidigkeit der im Handel befindlichen Viskosefolie wird durch Glyzerinzusatz erzielt. Glyzerin, das wegen seiner ausgeprägt polaren OH-Gruppen von Zellulose elektrostatisch stark angezogen wird, wird in die intermizellaren Interstitien leicht hineingezogen und verbessert dort als Schmiermittel das Miteinandergleiten der Mizellen, so daß es damit der Folie die große Biegsamkeit verleiht. Auf der anderen Seite beeinträchtigt aber das Glyzerin wegen seiner stark hydrophilen Eigenschaft die Wasserfestigkeit des Films. Die größte Schwierigkeit der Methode, um Zellulosefolie von Grund aus — nicht nur oberflächlich — wasserfest zu machen, liegt in dem Umstand, daß sich die polare Zellulose vorzugsweise nur mit solchen ebenfalls polaren Stoffen kombinieren bzw. imprägnieren läßt, die ihrerseits die Wasserfestigkeit ungünstig beeinflussen.

Da aber das sogenannte wasserfeste Cellophan des Handels aus Viskosefolie mit einem Überzug von gewissen hydrophoben Lackschichten (z. B. Nitrozelluloselacken) besteht, so ist seine Wasserfestigkeit nur oberflächlich und nicht haltbar, besonders bei mechanischer Verletzung; denn der hydrophobe (wenig polare) Überzug zeigt der hydrophilen Unterlage gegenüber keine Affinität.

Als Methode, die Zellulosefolie von sich aus (nicht nur oberflächlich) wasserfest zu machen, ohne dabei ihre Geschmeidigkeit zu beeinträchtigen, indem die Folie so vorbehandelt wird, daß das Eindringen der unpolaren, also hydrophoben Substanzen in die innere Struktur der Folie erleichtert wird, wäre die folgende sehr interessant.

Wenn als Lösung, mit deren Hilfe man die Umladung der Zellulose bewirken kann, statt einer aus anorganischen Aluminiumsalzen hergestellten eine aus Aluminiumsalzen höherer organischer Säuren benutzt wird, in die man die Zellulose eintaucht, so daß sie die Al-Seife in der Weise aufnimmt, daß sich die polaren Gruppen der Seife

$$\left.\begin{matrix}-COO\\ -COO\\ -COO\end{matrix}\right\rangle Al$$

auf den polaren OH-Gruppen der Zellulose orientiert lagern und dort fixiert werden, so bewirken sie wegen ihrer elektropositiven Ladung die Entladung der Folie bei einer bestimmten Adsorptionsmenge. Die auf diese Weise die Al-Seife adsorbierende Zellulosefolie ließe sich

dann unter Vermittlung der in jener vorhandenen hydrophoben, also organophilen Kohlenwasserstoffketten auch mit ebenfalls unpolaren, also hydrophoben, aber nichtflüchtigen Stoffen, die sich zur Weichmachung von Folie gut eignen (z. B. Fetten, höheren Kohlenwasserstoffen usw.) gut kombinieren bzw. imprägnieren, so daß damit der Folie genügende Biegsamkeit unter gleichzeitiger Erhaltung der Wasserfestigkeit verliehen würde. In der vorliegenden Arbeit soll nun über den Einfluß der Adsorption von Al-Salzen höherer organischer Säuren durch eine aus Hydratzellulose bestehende Folie auf ihre hydrophilen Eigenschaften, insbesondere ihre Hygroskopizität und Wasserdampfdurchlässigkeit berichtet werden.

Auf eine eventuelle Nachbehandlung dieser Folie mit Weichmachungsmitteln, um ihr Biegsamkeit zu verleihen, wird in einer nachfolgenden Mitteilung eingegangen werden.

Zur Fixierung des Aluminiumsalzes höherer organischer Säuren sind zwei Methoden denkbar:

1. Die Aluminiumseife wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und in diese Lösung die Zellulosefolie eingetaucht.

2. Indem die Folie mit der wässerigen Lösung von Alkaliseifen behandelt wird, läßt man erst diese Seife in die innere Struktur der Folie eindringen, und dann wird die so behandelte Folie in die wässerige Lösung eines anorganischen Al-Salzes eingetaucht, so daß man die in Wasser unlösliche Al-Seife in der inneren Struktur der Folie durch doppelte Umsetzung bilden läßt.

Über die erste Fixierungsmethode soll zuerst in dieser Mitteilung berichtet werden.

Experimenteller Teil.

1. Die Bestimmung der Sorptionsisotherme.

Die adsorbierte Feuchtigkeitsmenge bei verschiedenen relativen Wasserdampfdrucken wurde nach dem vom Verfasser früher mitgeteilten Verfahren mit Hilfe der Mc Bain'schen Sorptionswaage (4) bestimmt.

2. Die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit bzw. des Diffusionswiderstands von Wasserdampf.

Zur Untersuchung der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserdampf durch Zellulosemembranen diente die in Fig. 1 angegebene Anordnung, deren Hauptanteil der von Wosnessensky und Dubnikow (5) benutzte und von den Autoren etwas modifizierte Glasapparat (Fig. 2) ist. Dieser Apparat bestand aus folgenden Teilen: der obere Teil I mit je einer zur Luftzufuhr bzw. Luftabfuhr

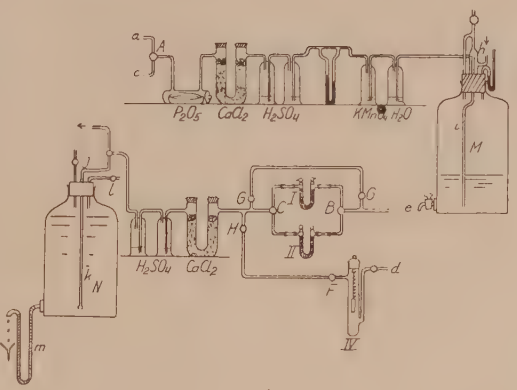


Fig. 1

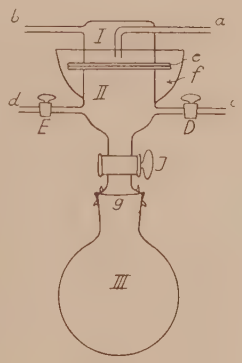


Fig. 2

dienenden Röhre a und b ist an seinem unteren Ende an das mittlere Stück II des Apparates angeschliffen; dieser Teil des Apparates stellt einen einfachen Zylinder mit einem Schliffe sowie ringförmigen Erweiterungen für das Quecksilber f und je einer luftzuführenden und luftabführenden Röhre c und d dar; die Basis des Teiles II läßt sich mit der Flasche III mittels des Schliffes g verbinden. Die zu untersuchende Membran wurde zwischen den Schliffen e befestigt, die Schliffe zugekittet und mit Quecksilber vergossen, so daß der ganze Apparat durch die Membran in zwei Teile geteilt wurde. In den Gefäßen III ist eine Lösung mit bestimmtem Wasserdampfdruck, z. B. eine Schwefelsäurelösung bestimmter Konzentration, enthalten. In der Regel wurde der Versuch in folgender Weise ausgeführt: Zuerst wurde beiderseits der Membran durch die Röhren a und c trockene Luft hindurchgeleitet, worauf Hahn F (Fig. 1) und D (Fig. 2) geschlossen und der Teil II durch Öffnen des Hahns J mit dem Gefäße III verbunden wurde. In den oberen Teil des Apparates ließen wir weiterhin trockene Luft durchströmen. Die Luft wurde, nachdem sie den obersten Teil des Apparates passiert hatte, durch U-förmige Röhren mit Phosphorpentoxyd, die parallel geschaltet waren, geleitet. Mit Hilfe eines Doppelwegehahns wurden diese Röhren nach Belieben ausgeschaltet und in bestimmten Zeitabschnitten gewogen. Auf diese Weise wurde die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserdampfes bestimmt.

Dem zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit dienenden Apparat wurde die Luft in der Weise zugeleitet, daß Wasser von einem Rohr h durch einen Überlauf in ein 25 Liter haltendes Gefäß unter möglichst konstanter Durchflußgeschwindigkeit eingelassen wurde, so daß die überstehende Luft verdrängt wurde. Die Luft wurde dann in der Weise, wie in Fig. 1 gezeigt wird, gereinigt und getrocknet, indem sie eine Reihe von Gefäßen mit Wasser, Kaliumpermangant, Schwefelsäure, Kalziumchlorid und Phosphorpentoxyd hintereinander passierte. Die vom Teil II des Apparates kommende Luft wurde mittels der Hähne B und C entweder durch das eine (I) oder das andere U-förmige Rohr (II) geleitet und dann über eine Reihe Gefäße mit Kalziumchlorid und Schwefelsäure in eine 30 Liter haltende Flasche N geführt: Die Durchgangsgeschwindigkeit der Luft im Apparat wurde dann in der folgenden Weise geregelt:

Nachdem eine große Menge Wasser mittels des Hahns j in die Flasche N eingelassen worden war, wurden die Hähne j und l geschlossen; der Druck der durch k in die Flasche N eintretenden Luft drängte dann das im U-förmigen Rohr m befindliche Wasser durch einen Überlauf hinaus. Die ganze Anordnung war in einem großen Luftthermostaten und der in Fig. 2 gezeigte Hauptanteil der Anordnung in einem Wasserthermostaten besonders untergebracht, mit deren Hilfe die Verbrauchstemperatur bei 25° C konstant gehalten wurde (Schwankung nur $+$ 0,01° C). Die Trocknung der Membran galt erst dann als beendet, wenn im Lauf einer Stunde das Gewicht des Rohres I oder II unverändert blieb.

Eine mit Quarzspirale versehene Sorptionswage IV, die in Fig. 1 dargestellt ist, wurde zur Bestimmung der Sorptionsisotherme der Probe bei genau den gleichen Bedingungen, bei denen die Dampfdurchlässigkeit der Membran bestimmt worden war, benutzt.

Die Ergebnisse für die Wasserdampfdurchlässigkeit der Membran wurden in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Diffusionswiderstands ausgedrückt, da er der Membrandicke beinahe direkt proportional ist (6), so daß man die Ergebnisse bei Membranen verschiedener Dicke auf die einer bestimmten Standard-Dicke (z. B. 0,1 mm) umrechnen kann.

Wenn W die Menge des Wasserdampfes in mg, die durch die ganze Membranfläche, deren Flächeninhalt A cm² beträgt, während der Zeitdauer t vom Beginn des Versuches an diffundierte, bedeutet, so ist der Diffusionswiderstand I

$$I = A/\frac{W}{t} = A \cdot t/W.$$

Die Membrandicke wurde jedesmal bei den Diffusionsversuchen mittels eines Mikrometers bestimmt.

3. Die Bestimmung der Reißfestigkeit.

Zur Bestimmung von Reißfestigkeit und Dehnung der Folie wurde der Schopper'sche Dehnungsapparat benutzt. Die Bestimmung wurde an jedem Präparate 20mal nach der Richtung, in der die Folie bei ihrer Herstellung verstreckt worden war, wiederholt. Aus den Ergebnissen wurde der Durchschnitt genommen.

4. Die Beobachtung des Ladungszustandes der Membran.

Da es in dieser Arbeit nicht so notwendig war, die absolute Grenzflächenladungsgröße zu kennen, sondern bereits genügte, das Vorzeichen und die Größenordnung der Ladung kennenzulernen, so wurde der Ladungszustand der Membran nach der vom Verfasser früher mitgeteilten Elektroosmosemethode beobachtet und so der Wert $d \sin \theta$ erhalten, in der d die Niveaudifferenz des Wassers in den beiden mit dem Ausflußröhrchen des Elektro-Osmose-Apparates in Verbindung stehenden Meßkapillaren bedeutet, welche sich durch die gegeneinanderwirkenden elektroosmotischen und hydrostatischen Drucke ergibt, und θ den Neigungswinkel, welchen diese miteinander parallelen Kapillaren in bezug auf die Horizontalrichtung einnehmen, vorstellt. Dieser Wert $d \sin \theta$ ist, wie die Autoren früher nachgewiesen haben (7), ein relativer Wert für das ζ-Potential.

5. Herstellung der Präparate.

a) Reinigung des Cellophans. Das im Handel befindliche Cellophan wurde zur Entfernung des Glyzerins und der anderen wasserlöslichen Verunreinigungen mit öfters gewechseltem kochendem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, in einem Vakuumtrockenschrank während 4 bis 5 Stunden bei 50° C getrocknet und nachher in einem P_2O_5-Exsikkator aufbewahrt.

b) Herstellung der Aluminiumseifen. Höhere organische Säuren wurden nach gewöhnlichem Verfahren verseift, indem sie der verdünnten NaOH-Lösung, deren Konzentration etwas niedriger als die zur vollständigen Verseifung der Säure erforderliche war, unter Rührung zugesetzt und die Gemische während einiger Stunden gekocht wurden: nach beendeter Verseifung wurde die zurückgebliebene freie Säure mittels Petroleumbenzin extrahiert. Zu der so erhaltenen

Alkaliseifenlösung wurde die zur vollständigen Umwandlung der Alkaliseife in Al-Seife benötigten Mengen $AlCl_3$-Lösung portionsweise zugesetzt. Die erhaltene Al-Seife wurde, nachdem sie mit kochendem Wasser wiederholt gewaschen worden war, bei 50° C getrocknet und in einem P_2O_5-Exsikkator aufbewahrt. Als höhere organische Säuren wurden Olein- und Stearinsäure, welche beide die üblichen im Handel befindlichen Produkte waren, und ein Naphthensäureprodukt aus dem Akita-Kurokawa-Petroleumgebiet (Japan), dessen Hauptbestandteile Trideka- (C_{13}-), Tetradeka- (C_{14}-) und Pentadeka-(C_{15}-)Naphthensäure waren, benutzt.

c) Die Behandlung der Cellophanfolie mit Aluminiumseifenlösungen. Die obigen Aluminiumseifen der höheren organischen Säuren wurden in Petroleumbenzin oder in Benzol gelöst, so daß Lösungen der Konzentrationen 0,001 bis 1 Proz. hergestellt wurden. In die so erhaltenen Lösungen wurden jeweils 3 g der in der oben beschriebenen Weise gereinigten Viskosefolie eingetaucht, während 36 Stunden darin sich selbst überlassen, herausgenommen, zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier abgepreßt, bei 50° C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet und in einem P_2O_5-Exsikkator längere Zeit aufbewahrt.

Versuchsergebnisse.

1. Sorptionsisotherme der Präparate.

In Tabelle I sind die Ergebnisse der Sorptionsversuche wiedergegeben und in Fig. 3 die Sorptionsisothermen graphisch dargestellt. Fig. 4 zeigt das Verhältnis der Konzentration der Lösung zur adsorbierten Feuchtigkeit der vorher damit behandelten Präparate bei 30- und 70proz. rel. Feuchtigkeit.

Tabelle I.

	Konz. d. Al-Seife	1 Proz.		0,5 Proz.		0,1 Proz.		0,05 Proz.		0,01 Proz.		0,005 Proz.		0,001 Proz.	
		R.F. Proz.	Abs. Proz.	R.F. Proz.	Abs. Proz.	R.F. Proz.	Abs. Proz.	R.F. Proz.	Abs. Proz.	R.F. Proz.	Abs. Proz.	R.F. Proz.	Abs. Proz.	R.F. Proz.	Abs. Proz.
Al-Oleat	Sorptionsisotherme	16,16	5,33	16,16	4,52	42,85	5,15	18,01	1,97	42,85	1,61	42,85	1,96	18,85	3,88
		35,69	8,89	35,69	7,06	55,64	6,19	34,68	3,65	55,64	3,49	55,64	4,47	37,04	5,60
		54,22	12,44	54,22	8,76	68,27	9,28	55,31	5,90	68,27	4,29	68,27	6,15	67,10	10,77
		68,95	15,55	68,95	11,86	73,66	11,34	80,14	11,93	73,66	5,36	73,66	7,26	82,59	14,65
		83,09	19,14	83,09	15,25	97,99	17,52	—	—	97,99	10,18	97,99	16,20	90,84	20,25
	Rel.Wert des ζ-Potentials	d = (+)0,16	—	= (+)0,12	—	= (+)0,12	—	= (—)0,05	—	= (—)0,05	—	= (—)0,13			
		$\sin\theta$ = 0,1665	—	= 0,1633	—	= 0,1633	—	= 0,0246	—	= 0,0246	—	= 0,1695			
		$d\cdot\sin\theta$ = (+)0,02664	—	= (+)0,0196	—	= (+)0,0196	—	= (—)0,00123	—	= (—)0,00123	—	= (—)0,02204			

	Konz. d. Al-Seife	0,5 Proz.		0,1 Proz.		0,05 Proz.		0,01 Proz.		0,005 Proz.		0,001 Proz.	
Al-Naphthenat	Sorptionsisotherme	19,36	4,97	19,36	3,10	19,36	2,62	25,25	3,04	13,63	2,33	25,25	6,29
		42,85	9,27	42,85	7,76	42,85	5,65	48,82	6,07	26,93	4,44	48,82	9,14
		67,26	12,58	67,27	10,19	67,27	8,27	67,01	7,69	56,22	8,46	67,01	11,71
		81,49	18,87	81,49	13,74	81,49	11,29	82,25	10,93	77,14	10,99	82,25	15,42
		93,87	25,16	93,87	19,73	93,87	14,31	95,63	15,18	93,92	13,74	95,63	20,85
	Rel.Wert des ζ-Potentials	d —	= (+)0,12	—	= (—)0,12	—	= (—)0,45						
		$\sin\theta$ —	= 0,1635	—	= 0,915	—	= 0,165						
		$d\cdot\sin\theta$ —	= (+)0,01962	—	= (+)0,01098	—	= (—)0,07425						

	Konz. d. Al-Seife	0,1 Proz.		0,05 Proz.		0,01 Proz.		0,005 Proz.		0,001 Proz.	
Al-Stearat	Sorptionsisotherme	29,29	5,16	29,29	3,43	38,22	4,83	14,98	2,69	14,98	3,38
		46,05	6,81	46,05	4,90	61,79	6,97	47,23	5,16	47,23	5,91
		64,23	8,92	64,23	6,31	77,70	8,58	68,11	7,85	68,11	10,75
		79,39	11,03	79,39	8,09	94,37	12,60	81,49	9,64	81,49	12,87
		90,92	18,08	90,92	11,78	—	—	95,72	13,90	95,72	18,57
	Rel.Wert des ζ-Potentials	d = (+)0,10	—	= (—)0,07	—	= (—)0,45					
		$\sin\theta$ = 0,1830	—	= 0,1705	—	= 0,1650					
		$d\cdot\sin\theta$ = (+)0,0183	—	= (—)0,01194	—	= (—)0,07425					

R.F. = Relative Feuchtigkeit in Proz.
Abs. = Absorbierte Feuchtigkeitsmenge in Proz.

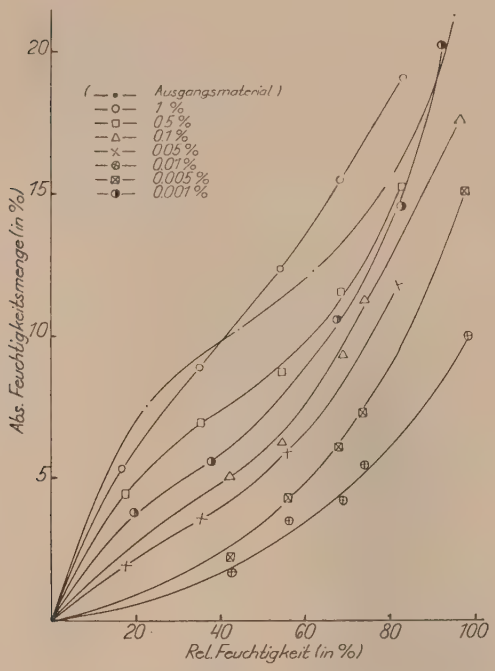


Fig. 3a*. Konzentration der Al-Oleat-Lösung (Lösungsmittel: Petroleumbenzin).

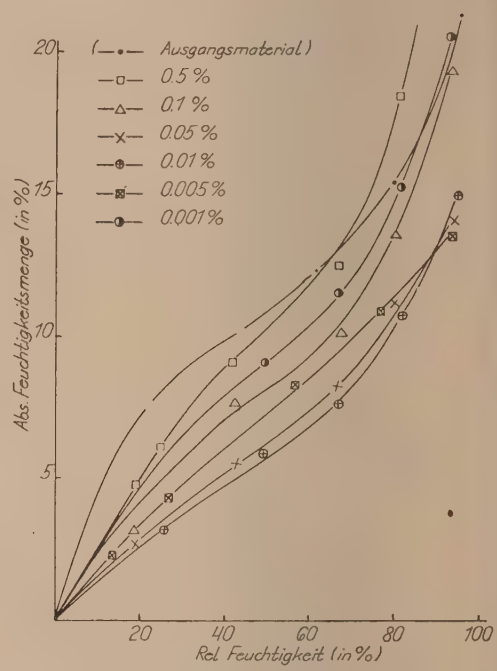


Fig. 3b. Konzentration der Al-Naphthenat-Lösung (Lösungsmittel: Petroleumbenzin).

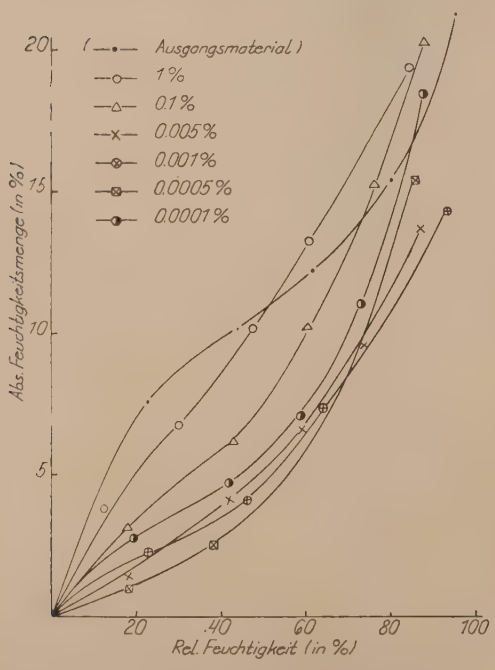


Fig. 3a'. Konzentration der Al-Oleat-Lösung (Lösungsmittel: Benzol).

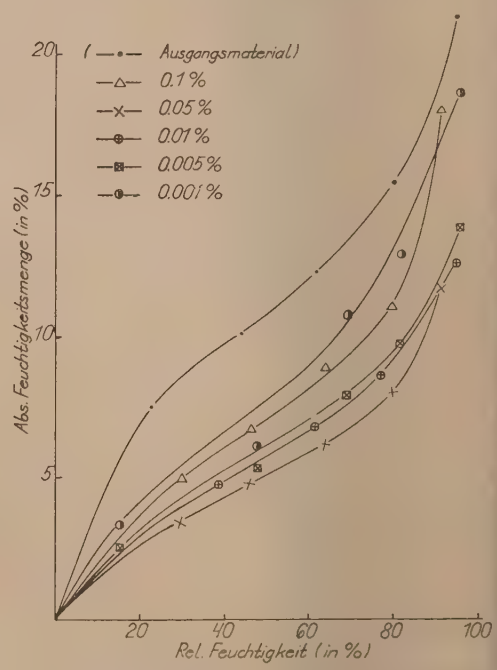


Fig. 3c. Konzentration der Al-Stearat-Lösung (Lösungsmittel: Petroleumbenzin).

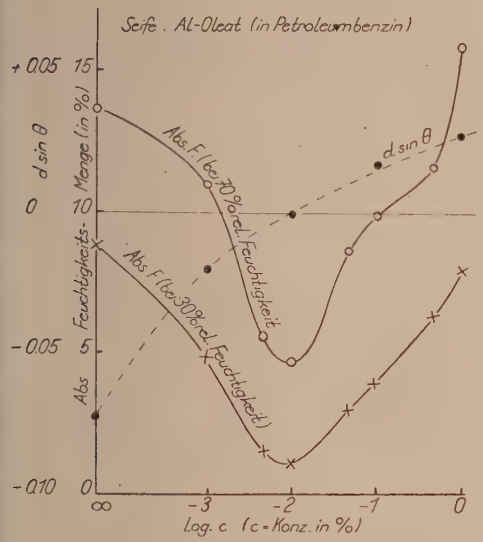


Fig. 4a. Al-Oleat (in Petroleumbenzin).

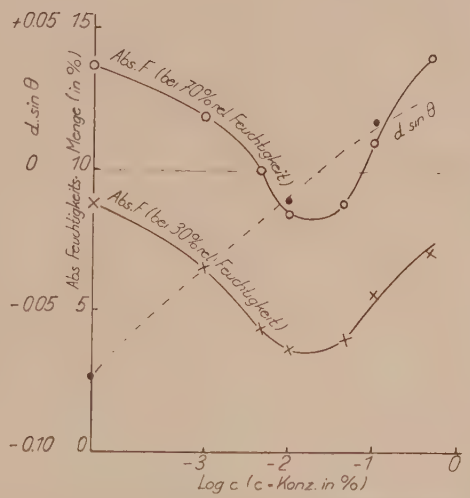


Fig. 4b. Seife: Al-Naphthenat (in Petroleumbenzin).

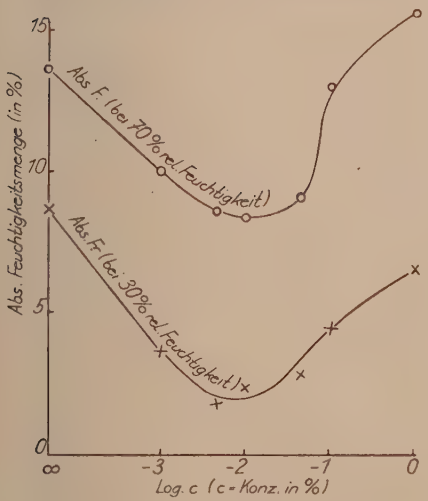


Fig. 4a'. Seife: Al-Oleat (in Benzol).

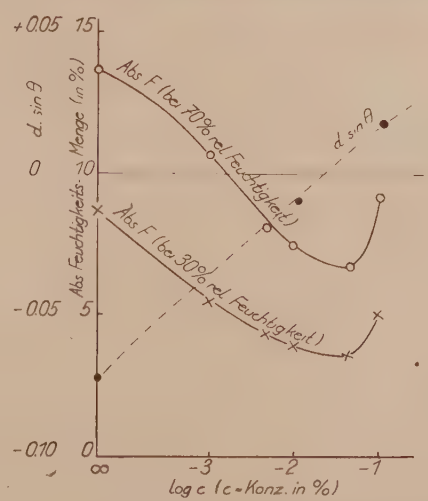


Fig. 4c. Seife: Al-Stearat (in Petroleumbenzin).

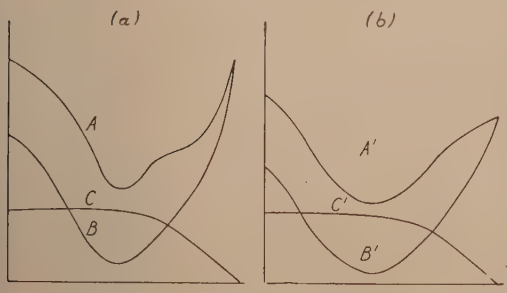


Fig. 5

2. Die Durchlässigkeit oder der Diffusionswiderstand der Membran.

Die Ergebnisse der Diffusionsversuche wurden, wie oben angegeben wurde, durch den Diffusionswiderstand I ausgedrückt, wobei die Ergebnisse an Membranen verschiedener Dicke d in die für eine bestimmte Standarddicke (0,1 mm) umgerechnet wurde. Also ist

$$I = \frac{A \cdot t}{W \cdot d} \cdot 0{,}1.$$

Die den Wasserdämpfen zugängliche Gesamtoberfläche (A) der Membran betrug 5,31 qcm. In

Tabelle II und in Fig. 6 sind die Ergebnisse für die mit Aluminiumoleatlösungen verschiedener Konzentrationen behandelten Membranmuster angegeben. Fig. 7 zeigt das Verhältnis der Konzentration der Lösung zum Diffusionswiderstand der vorher damit behandelten Präparate.

Tabelle II.

Konz. d. Al-Seife		1 Proz.		0,5 Proz.		0,05 Proz.		0,01 Proz.		0,005 Proz.		0,001 Proz.		0 Proz.	
	Zeit in Stdn.	*W*	*I*	*W*	*I*	*W*	*I*	*W*	*I*	*W*	*I*	*W*	*I*	*W*	*I*
Al-Oleat	0	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
	1	1,4	17,6	0,7	36,1	0,5	50,7	0,5	50,7	0,7	36,1	1,0	25,3	1,5	16,7
	2	2,6	19,4	1,7	29,7	1,2	42,2	1,5	33,8	1,5	33,8	2,2	23,0	3,0	16,7
	3	4,0	18,9	2,8	27,2	2,5	30,4	2,5	30,4	2,8	27,2	3,5	22,2	4,6	16,5
	4	5,9	17,1	4,1	24,6	3,5	28,9	4,0	25,3	4,2	24,1	5,0	20,3	6,1	16,6
	5	7,8	16,2	5,9	21,8	4,6	27,5	4,9	25,8	5,5	23,0	6,2	20,4	7,5	16,7
	6	9,4	16,1	7,0	21,8	5,7	27,1	6,4	23,7	6,7	22,7	7,5	20,2	9,0	16,7
	7	10,7	16,5	8,2	21,7	6,6	26,8	7,5	23,6	8,0	22,1	9,0	19,6	10,4	17,0

Konz. d. Al-Seife		0,5 Proz.		0,1 Proz.		0,05 Proz.		0,01 Proz.		0,005 Proz.	
Al-Naphthenat	0	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
	1	0,8	33,2	0,9	29,5	1,1	23,0	0,7	37,9	0,3	58,9
	2	1,6	33,2	2,1	25,3	2,6	19,5	1,8	29,5	0,8	44,3
	3	2,4	33,2	4,8	16,6	4,2	18,1	2,6	30,6	1,4	37,9
	4	3,4	31,2	6,4	16,6	5,8	17,4	3,4	31,2	1,8	39,3
	5	4,5	29,5	8,2	16,2	8,0	15,8	4,5	29,5	2,3	38,4
	6	5,4	29,5	9,8	16,3	9,7	15,6	5,5	28,4	2,8	37,9
	7	6,4	20,9	—	—	13,0	15,6	6,5	28,6	3,6	34,4

Konz. d. Al-Seife		0,1 Proz.		0,05 Proz.		0,01 Proz.		0,001 Proz.	
Al-Stearat	0	0	—	0	—	0	—	0	—
	1	0,4	53,1	1,0	22,1	0,3	88,5	0,4	55,3
	2	1,3	32,7	2,7	16,9	0,9	59,0	1,4	31,6
	3	2,2	29,7	3,4	19,5	1,6	49,8	2,3	28,9
	4	3,4	25,0	4,7	18,8	2,3	46,2	3,3	26,8
	5	5,0	21,2	5,5	20,1	3,0	44,2	4,4	25,1
	6	6,4	19,9	6,5	20,4	3,7	43,0	5,6	23,7
	7	8,2	18,1	—	—	4,4	42,2	6,4	24,2

W = Diffusionsmenge in mg.
I = Diffusionswiderstand.

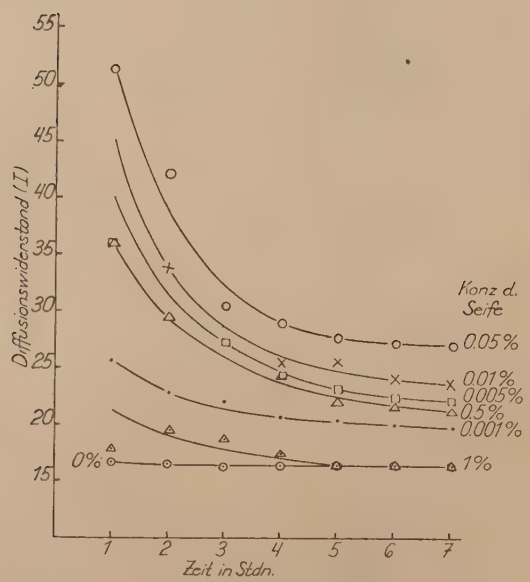


Fig. 6a. Seife: Al-Oleat.

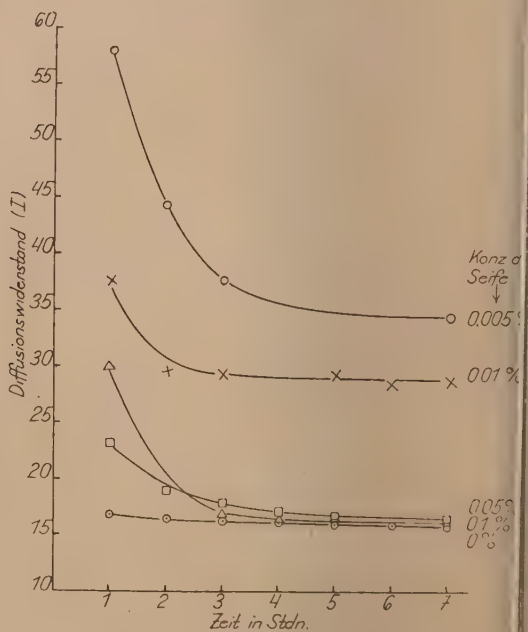


Fig. 6b. Seife: Al-Naphthenat.

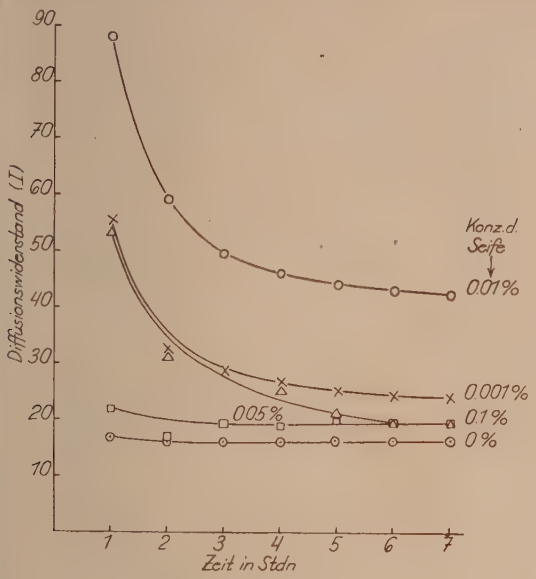


Fig. 6c. Seife: Al-Stearat.

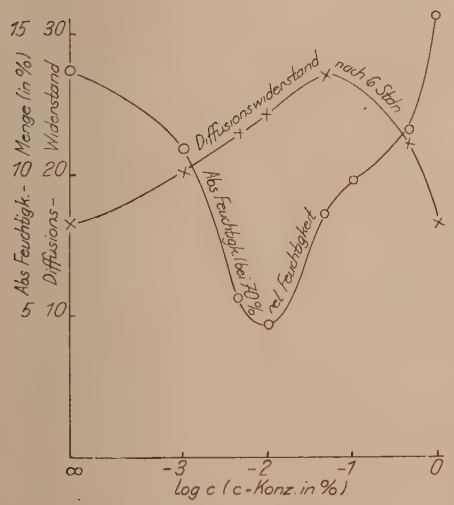


Fig. 7a. Seife: Al-Oleat.

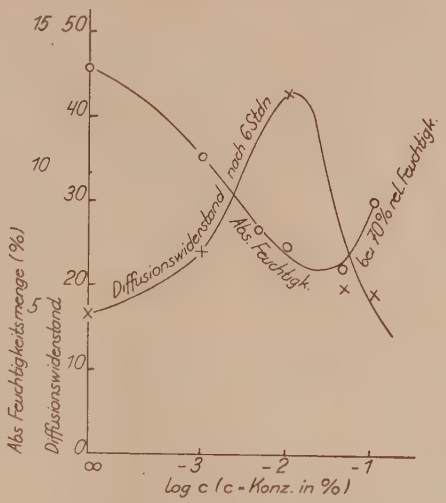


Fig. 7b. Seife: Al-Naphthenat.

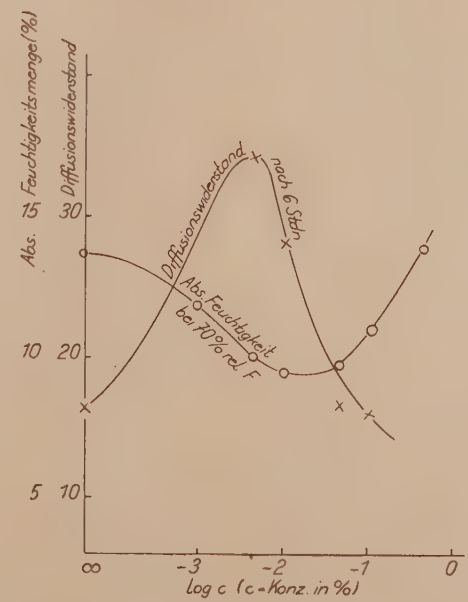


Fig. 7c. Seife: Al-Stearat.

3. Reißfestigkeit und Reißdehnung der Membranen.

Tabelle III sowie Fig. 8 (s. Seite 58) geben die Versuchsergebnisse wieder.

4. Der elektrische Ladungszustand der Membranen.

Die Beobachtung des Ladungszustandes wurde nicht für jedes Membranmuster, sondern nur an einigen Mustern ausgeführt, um zu prüfen, ob ein Minimum in bezug auf die Hygroskopizität bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit der Membran gerade bei der Konzentration der Lösung, durch die die Membran umgeladen wird, erreicht ist. Einige Ergebnisse sind zusammen mit denen der Sorptionsversuche in Tabelle I und in Fig. 4 angegeben.

Tabelle III.

Art der Al-Seife	Konz. der Al-Seife in Proz.	Reißfestigkeit in kg/cm Breite	Dehnung in Proz.
	0	1,64	6,0
Al-Oleat . . .	1	1,79	6,0
	0,5	1,96	9,2
	0,1	1,95	8,4
	0,05	1,89	6,9
	0,01	1,75	7,2
	0,005	1,70	6,2
Al-Naphthenat	1	1,98	4,6
	0,5	2,31	6,7
	0,1	2,03	5,8
	0,05	2,16	5,9
	0,01	2,29	6,5
	0,005	2,35	7,6
Al-Stearat . . .	0,05	1,74	7,4
	0,01	1,88	4,8
	0,005	2,31	12,5
	0,001	1,96	12,7

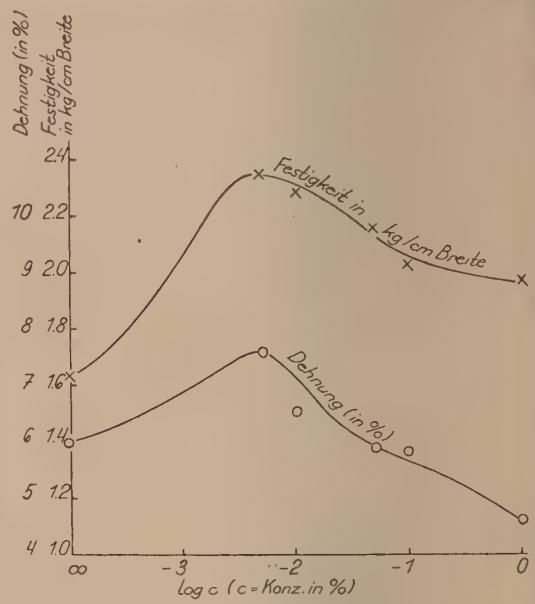


Fig. 8b. Seife: Al-Naphthenat.

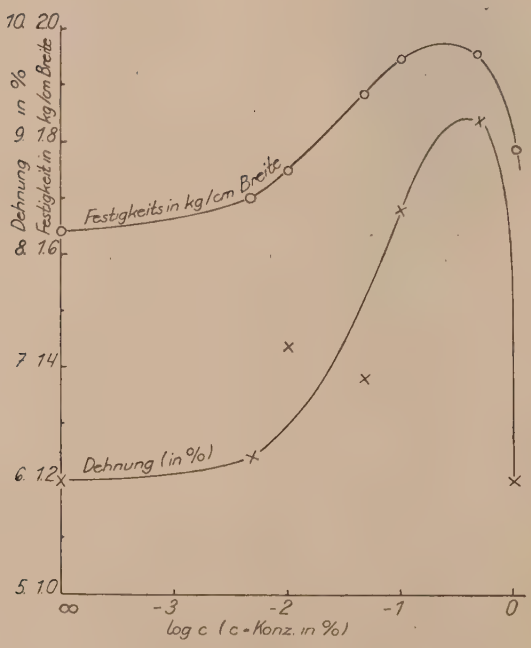


Fig. 8a. Seife: Al-Oleat.

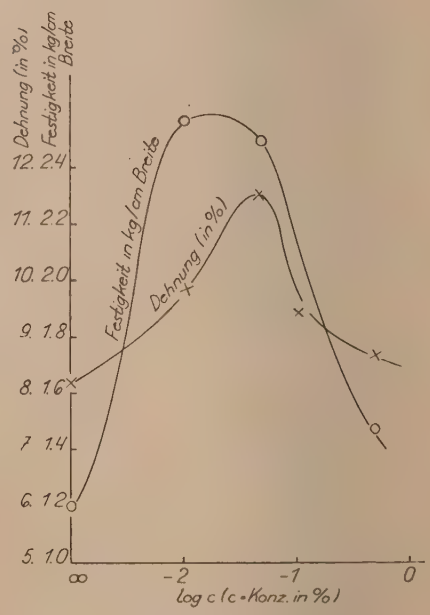


Fig. 8c. Seife: Al-Stearat.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

I. Das Sorptionsvermögen der Folie.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, zeigt die Hygroskopizität der mit Aluminiumseifenlösung behandelten Zellulosefolie mit zunehmender Konzentration der Lösung bzw. steigender Menge der fixierten Seife einen typischen Gang, welcher den verschiedenen Seifenlösungen gemeinsam ist; mit Zunahme der Konzentration der Seifenlösung bzw. der adsorbierten Menge an Al-Seife nimmt allmählich die Hygroskopizität der Zellulose ab;

bei einer bestimmten Konzentration der Lösung bzw. bei der Menge adsorbierter Al-Seife, durch die die Zellulose gerade umgeladen wird, ist ein Minimum in bezug auf hygroskopisches Verhalten erreicht; wenn dann die Konzentration noch weiter zunimmt und die elektrische Ladung der Zellulose nun nach der positiven Seite hin erhöht wird, so nimmt allmählich die Hygroskopizität wieder zu. Ganz analoge Ergebnisse haben wir früher auch bei der Behandlung der Zellulose mit anorganischen Salzlösungen mehrwertiger Kationen, die die Umladung der Zellulose bei einer bestimmten Konzentration bewirken können, erhalten (2) (3).

Die Ursache dieser Entladungs- bzw. Umladungswirkung von Aluminiumseifenlösung darf man aber nicht darauf zurückführen, daß etwa das Al der Lösung, wie beim Eintauchen der Probe in anorganische Aluminiumsalzlösung, in Form von elektropositivem Oxyd bzw. Hydroxyd fixiert wird. Da das Lösungsmittel, in dem die Adsorption von Al-Seifen durch Zellulose stattfindet, organisch, und zwar unpolar, ist, so ist die Entstehung eines solchen durch Kontakthydrolyse gebildeten Hydroxydes bzw. Oxydes nicht zu erwarten.

Was dabei die Umladung der Probe bewirken kann, dürfte vielmehr auf die elektropositiven Eigenschaften der Al-Seifen selbst zurückzuführen sein. In der Tat laden sich, wie eine einfache kataphoretische Beobachtung zeigt, Aluminiumsalze höherer organischer Säuren gegenüber Wasser elektropositiv auf.

Es soll nun die Frage betrachtet werden, wie die Aluminiumseifen durch Zellulose aufgenommen und in welchem Zustande sie in ihrer Struktur festgehalten werden.

Es ist rationellerweise zu vermuten, daß sich die Seifenmolekeln in der Weise auf der Mizellaroberfläche der Zellulose orientiert lagern, daß die an einem Ende der Seifenmolekeln liegenden polaren Gruppen $\begin{matrix}-COO\\-COO\\-COO\end{matrix}\!\!>\!Al$ durch die ebenfalls stark polaren OH-Gruppen der Zellulose elektrostatisch angezogen werden, und zwar so, daß sich die Seifenmolekeln mit den an ihrem anderen Ende liegenden unpolaren Kohlenwasserstoffgruppen nach den ebenfalls unpolaren Lösungsmittelmolekeln (Benzol oder Benzin) hin richten. Durch die Vermittlung von Seifen, die sowohl polare wie auch unpolare Gruppen an ihren Molekülenden haben, läßt sich nun die stark polare Zelluloseoberfläche mit dem unpolaren bzw. schwach polaren Lösungsmittel kombinieren bzw. imprägnieren, so daß die Seifenlösung in die innere Struktur der Zellulosefolie glatt hineinzutreten vermag.

Es dient zwar dabei das unpolare Lösungsmittel der Seifen zur Erleichterung des Imprägnierens der Gelstruktur der Zellulose mit Seife, aber die bei der Aufnahme in der Hauptsache wirkende Komponente ist natürlich die Aluminiumseife selbst.

Man muß annehmen, daß sowohl die Adsorptionsmenge bzw. die Adsorbierbarkeit der Seifen, wie auch die durch diese Adsorption verursachte Entladungswirkung durch viele Faktoren (z. B. innere Struktur der Folie, Gestalt bzw. Größe der Seifenmolekel, elektrische, besonders dielektrische Eigenschaften der Seifenmolekel, Art des Lösungsmittels der Seife) bestimmt wird.

Bei den von uns angewandten experimentellen Bedingungen ist die Konzentration der Seifenlösung, bei der die damit behandelte Zellulosefolie ihre Ladung gegenüber Wasser verliert, wie folgt:

	Äquivalente Konzentration (M./L.)
Oleat	$0{,}35 \cdot 10^{-3}$
Stearat	$1{,}63 \cdot 10^{-3}$
Naphthenat . . .	$0{,}96 \cdot 10^{-3}$*)

Jedenfalls ist nun die Tatsache besonders zu betonen, daß die Al-Salze der organischen Säuren ganz wie die der anorganischen Säuren trotz fundamentaler Unterschiede in der Weise, wie die Adsorption dieser beiden Salze vor sich geht, bei einer bestimmten Adsorptionsmenge die Umladung bzw. Entladung der Zellulose bewirken, und zwar gerade dann, wenn ein Minimum in bezug auf die Hygroskopizität erreicht ist. Somit hat die Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru), wonach das ζ-Potential der Zellulose in Wasser ein empfindliches Maß für die lyophilen Eigenschaften der Zellulose ist, wieder eine neue Stütze.

Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß die durch die Adsorption der Aluminiumseife verursachte Veränderung der Hygroskopizität der Zellulose ihren Ursprung nicht nur im elektrischen Ladungszustande des Adsorbates, sondern auch vermutlich darin hat, daß der durch Kapillarkondensation verursachte Feuchtigkeitsaufnahmevorgang der Zellulosefolie stark vermindert wird, weil die Kapillarräume der Folie durch die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der Seifenmolekeln erfüllt werden. Die adsorbierte Feuchtig-

*) Gerechnet unter der Annahme, daß dieses Naphthenat eine der Formel $C_{14}H_{26}O_2$ entsprechende durchschnittliche Zusammensetzung hat.

keitsmenge der mit einer Aluminiumseifenlösung behandelten Zellulosemembran zeigt eine typische Veränderung in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung, wie durch die Kurve A oder A′ in Fig. 5 ausgedrückt wird; bei verhältnismäßig kleiner Konzentration ist das Maximum in bezug auf die Hygroskopizität erreicht; mit weiterer Zunahme der Konzentration der Lösung nimmt zwar zunächst die Hygroskopizität sehr rasch zu, der Anstieg der Kurve wird aber nach einer gewissen Zeit langsamer und dann später, wenn die Konzentration noch weiter zunimmt, wieder stärker. In einem derartigen typischen Gang (Kurve A) verlaufen auch die Kurven in Fig. 4a. Gelegentlich ist auch dieser zweite starke Anstieg der Hygroskopizität, der bei zunehmender Konzentration beobachtet wird, nicht klar ersichtlich, wie durch die Kurve A′ in Fig. 5 gezeigt wird. Einen extremen Fall einer derartigen Kurventendenz sieht man bei der Adsorption der anorganischen Aluminiumsalze, wobei die Hygroskopizität bei einer bestimmten Konzentration wieder abzusinken anfängt (2). Dennoch entspricht auf jeden Fall die Konzentration der Lösung, bei der die damit behandelte Zellulose gegenüber Wasser umgeladen wird, der Konzentration, bei der ein Minimum in bezug auf die Hygroskopizität dieser Zellulose erreicht ist.

Daß sich der nach der Überschreitung des Minimums zunächst beobachtete starke Anstieg der Kurve bei noch höherer Konzentration allmählich verflacht oder wieder abzusinken anfängt, dürfte, worauf die Autoren bereits früher hingewiesen haben (2), vermutlich auch der oben erwähnten, durch die Erfüllung der Kapillarräume verursachten Erniedrigung der Kapillarkondensation zugeschrieben werden.

Unter der Annahme, daß die Hygroskopizität der gereinigten Hydratzellulosemembran primär auf dem intermizellaren Hydratationsvorgang und sekundär auf der durch freies Wasser herbeigeführten Kapillarkondensation beruht, und daß für den Hydratationsvorgang die freie Ladung, also das ζ-Potential, der Zellulose gegenüber Wasser die ausschlaggebende Rolle spielt, könnte man den typischen Verlauf der Konzentrations-Hygroskopizitätskurve auf folgende Weise erklären.

Wenn die Annahme richtig ist, daß der Verlauf der durch den primären Faktor (also den Hydratationsvorgang) verursachten Hygroskopizitätsänderung der Seifenlösung durch die Kurve B und der Verlauf der durch Erfüllung der Kapillarräume herbeigeführten Erniedrigung der Kapillarkondensation bei zunehmender Konzentration der Seifenlösung durch die Kurve C ausgedrückt sei, dann werden die totalen Beträge der Wasseraufnahmevorgänge durch die Kurve A (oder A′) ausgedrückt werden, die den tatsächlich beobachteten entspricht.

Nach Sheppard und seinen Mitarbeitern (8) spielt für die Hygroskopizität von Gelen bei verhältnismäßig niedrigem Dampfdruck, also bei niedriger rel. Feuchtigkeit, der Hydratationsvorgang der Mizellaroberfläche die ausschlaggebende Rolle, während der von der Kapillarkondensation herrührende Anteil der Feuchtigkeitsaufnahme erst bei hohem Dampfdruck, besonders in der Nähe der Sättigung ausschlaggebend wird. Dies dürfte vielleicht der Grund sein dafür, daß sich die Sorptionsmengen-Konzentrationskurve bei relativ kleinem Dampfdruck abflacht, wie es ersichtlich ist, wenn man die Kurve bei 30proz. rel. Feuchtigkeit mit der bei 70proz. rel. Feuchtigkeit vergleicht (siehe Fig. 4).

II. Wasserdampfdurchlässigkeit der Zellulosefolie.

Falls eine Folie aus einem nicht benetzbaren Stoffe besteht, so daß sowohl ein Hydratationsvorgang an der äußeren und inneren Oberfläche der Folie, wie auch eine Kapillarkondensation in den Interstitien der Folie nicht zu erwarten ist (da bei nicht oder schwer benetzbaren Stoffen, deren Benetzungswinkel über 90° beträgt, keine Dampfdruckerniedrigung in den Kapillarräumen zu erwarten ist), ist die Durchgangsgeschwindigkeit der Dämpfe durch die Folie $\left(\frac{dH}{dt}\right)$ der Differenz des Dampfdruckes beiderseits der Membran $(H_w—H_d)$ proportional, also

$$\frac{dH}{dt} = k(H_w—H_d).$$

(Wenn der Feinheitsgrad der Interstitien soweit vergrößert wird, daß sich die Porenweite der Molekulargröße von Wasser nähert, wird die Membran ganz undurchlässig für Wasserdämpfe, so daß der Koeffizient k auf ganz diskontinuierliche Weise gleich Null wird.)

Bei der Diffusion von Wasserdämpfen durch eine aus einem benetzbaren Stoff bestehende Membran, die vorher vollständig getrocknet ist, tritt zu Beginn des Prozesses eine vollständige Sorption der Dämpfe durch die Folie auf, also sowohl der Hydratationsvorgang (die Sättigung der Mizellaroberfläche mit Hydratschicht) wie auch, wenn der Dampfdruck auf der nassen Seite der Membran hoch genug ist und sich viele Kapillarräume in der Folie befinden, die Kapillarkondensation in den Interstitien; wenn aber die Porenweite der Interstitien von der Größenordnung der

Wassermolekeln ist, läßt sich keine Kapillarkondensation erwarten; nur erfolgen dabei chemische bzw. physikalische Wasserbindungsvorgänge auf der äußeren oder inneren Oberfläche der Membran, eventuell durch die Membransubstanz selbst (z. B. Hydratation der Mizellaroberfläche, Bildung von fester Lösung, Entstehung von Kristallwasser usw.)

Jedenfalls werden, bevor diese völlige Sorption der Membran beendet und ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, die von der nassen Seite der Membran aufgenommenen Wasserdämpfe irgendwie auf die obengenannte Weise durch die Membran festgehalten und nicht ohne weiteres nach der trockenen Seite hin abgegeben, so daß die Durchgangsgeschwindigkeit der Dämpfe durch die Membran anfänglich von Null aus solange ansteigt, bis nach einer bestimmten Zeit eine konstante Größe erreicht ist.

Erst dann, wenn ein solcher Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird die auf der trockenen Seite der Membran hinausgegangene Menge der Dämpfe von der nassen Seite nachgeliefert, so daß von diesem Zeitpunkt ab die Diffusionsgeschwindigkeit der Dämpfe konstant wird.

Auf diese Weise könnte man die am Anfang der Diffusionszeit beobachtete Krümmung der Diffusionskurve (Fig. 6) erklären.

Sobald einmal das Sorptionsgleichgewicht der Membran mit der feuchten Luft auf der nassen Seite der Membran erreicht ist, ist bei einem bestimmten Dampfdruck die Durchgangsgeschwindigkeit der Dämpfe durch die Membran je nach dem Sorptionsvermögen der Membran größer bzw. der Diffusionswiderstand I kleiner, wobei jenes sowohl auf der Hydratation wie auch der Kapillarkondensation der Membran beruht. (Nach Wosnessensky (5) nimmt die obengenannte Konstante k in einer linearen Abhängigkeit mit dem Sorptionsvermögen der Membran zu, wenn das letztere durch den Molenbruch des Wassers ausgedrückt wird.)

In der Tat liegt das Maximum in bezug auf den Diffusionswiderstand, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, nahe an der Konzentration, bei der das Minimum in bezug auf die Hygroskopizität liegt.

III. Das Aussehen und andere allgemeine Eigenschaften der Folie.

Da die Behandlung der Folie mit der Seifenlösung unter Berücksichtigung der praktischen Bedeutung dieser Arbeit, demgemäß unter Bedingungen, durch die das Aussehen der Membran nicht beeinträchtigt wurde, durchgeführt wurde, so zeigte die behandelte Folie naturgemäß ebenfalls glasklares Aussehen und glatte Oberfläche. Ihre Geschmeidigkeit ist auch, rein nach dem Tastempfinden beurteilt, gewiß größer als die der von Glyzerin befreiten Viskosefolie, obzwar sie ein wenig geringer als die des im Handel befindlichen Cellophans ist.

IV. Die Festigkeit und die Dehnung der Folie.

Wie aus den in Tabelle III und in Fig. 8 dargestellten Ergebnissen ersichtlich ist, ist ein Maximum in bezug auf die Zerreißfestigkeit der Membranen bei der Konzentration der Seifenlösung erreicht, in deren Nähe das Minimum in bezug auf die Hygroskopizität, also der Umladungspunkt der Membran liegt. Je mehr die gleichnamige (negative) Ladung der Zellulosemizelle durch Fixierung von elektropositiver Al-Seife erniedrigt wird, desto mehr wird auch die Abstoßungswirkung der Mizelle geschwächt und das Mizellargefüge verfestigt; also ist zu erwarten, daß ein Maximum in bezug auf Festigkeit bei der Konzentration der Lösung erreicht ist, bei der die damit behandelte Zellulose entladen wird.

Merkwürdig ist nun weiter die Tatsache, daß die Veränderung der Dehnung der mit Aluminiumseifenlösungen behandelten Membranen in Abhängigkeit von der Konzentration der Seifenlösung einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Festigkeitskurve zeigt, und zwar so, daß beide ein übereinanderliegendes Maximum durchlaufen. Man sollte eher erwarten, daß bei der elektroneutralen Membran, die eine kleinere Hygroskopizität bzw. eine größere Festigkeit zeigt, das Mizellargefüge infolge der Abwesenheit des darin sozusagen als Schmiermittel dienenden Wassers stärker gefestigt würde, so daß sie bei gewöhnlichen Bedingungen der Dehnungsmessung kleinere Dehnung zeigen müßte. Bei der Fixierung von $Al(OH)_3$ aus wässerigen Lösungen von anorganischen Al-Salzen haben die Autoren früher gefunden, daß dies wirklich der Fall war.

Der Grund dafür, daß im Fall der Fixierung von Al-Seifen die Dehnung der Membran bei zunehmender Konzentration der Seifenlösung, mit der sie behandelt worden war, eher vergrößert wird, könnte man möglicherweise dem Umstand zuschreiben, daß die intermizellar adsorbierten Schmiermittel ein Ineinandergleiten der Mizellen in den mizellaren Interstitien bewirken.

Dafür jedoch, daß bei einer allzu hohen Konzentration der Lösung die Dehnung abzusinken anfängt, läßt sich sehr schwer eine plausible Begründung geben: in dieser Hinsicht sind noch ausführlichere Untersuchungen erforderlich.

Jedenfalls hat die Tatsache, daß bei der Konzentration der Seifenlösung, bei der die damit behandelte Zellulosemembran sowohl eine kleinere Hygroskopizität wie auch eine größere Festigkeit aufweist, die Membran auch eine größere Dehnung zeigt, eine große praktische Bedeutung; denn die große Dehnung der Membran bedeutet große Biegsamkeit, die für ihre praktische Verwendung von besonderer Bedeutung ist; außerdem kommt noch der Umstand dazu, daß die gleichzeitige Zunahme der Dehnung und Festigkeit der Membran eine Zunahme der Dehnungsarbeit, also der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Membran bei der Verformung bedeutet, welche besser zur Charakterisierung von technischen Produkten dient als die bloße Benutzung der Festigkeit bzw. der Dehnung.

Zusammenfassung.

1. Um die Zellulosefolie von sich aus wasserfest zu machen, ohne dabei ihre Geschmeidigkeit zu beeinträchtigen, wurde die Folie mit der Lösung von Aluminiumsalzen höherer organischer Säuren (Palmitin-, Stearin-, Olein- und Naphthensäure) vorbehandelt, so daß das Eindringen hydrophober Weichmachungsmittel in die innere Struktur der so vorbehandelten Folie mittels der hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der fixierten Seifenmolekeln erleichtert wird. Es wurden auch die Einflüsse der Adsorption der Aluminiumseifen durch die Folie auf deren hydrophile Eigenschaften, besonders die Hygroskopizität und Wasserdampfdurchlässigkeit untersucht.

2. Die Hygroskopizität der mit Al-Seifenlösungen behandelten Zellulosefolie zeigt mit zunehmender Konzentration der Lösung bzw. steigender Menge der fixierten Seife einen typischen Gang, welcher den verschiedenen Seifenlösungen gemeinsam ist; mit Zunahme der Konzentration der Seifenlösung bzw. der adsorbierten Al-Seifenmenge nimmt allmählich die Hygroskopizität der Zellulose ab; bei einer bestimmten Konzentration der Lösung bzw. bei der Menge adsorbierter Al-Seife, durch die die Zellulose gerade umgeladen wird, ist ein Minimum in bezug auf hygroskopisches Verhalten erreicht; wenn dann die Konzentration noch weiter zunimmt und die elektrische Ladung der Zellulose nun nach der positiven Seite hin erhöht wird, so nimmt allmählich die Hygroskopizität wieder zu. Somit erhält die Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru), wonach das ζ-Potential der Zellulose in Wasser ein empfindliches Maß für die hydrophilen Eigenschaften der Zellulose ist, wieder eine neue Stütze.

3. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der mit Aluminiumseifenlösung behandelten Zellulosefolie zeigt mit zunehmender Konzentration der Lösung auch einen typischen Verlauf, welcher den verschiedenen Seifenlösungen gemeinsam und dem der Hygroskopizitäts-Konzentrationskurve entsprechend ist; so liegt das Maximum in bezug auf den Diffusionswiderstand nahe an der Konzentration, bei der das Minimum in bezug auf die Hygroskopizität liegt.

4. Ein Maximum in bezug auf die Zerreißfestigkeit der Membranen ist bei der Konzentration der Seifenlösung erreicht, in deren Nähe das Minimum in bezug auf die Hygroskopizität, also der Umladungspunkt der Membran liegt. Die Veränderung der Dehnung der mit Al-Seifenlösungen behandelten Membranen in Abhängigkeit von der Konzentration der Seifenlösung zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die der Festigkeitskurve, und zwar durchlaufen beide ein übereinanderliegendes Maximum.

* * *

Der „Hattori Hoko Kai" sprechen wir an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums unseren besten Dank aus.

Literatur.

1. K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936).
2. K. Kanamaru und T. Nakamura, Kolloid-Z. **78**, 83, 209 (1937).
3. Vgl. K. Kanamaru und Y. Fukuhara, Kolloid-Z. **78**, 218 (1937).
4. Vgl. K. Kanamaru und K. Shimura, J. Soc. Chem. Ind. (Japan), **35**, 815 (1932).
5. S. Wosnessensky und L. M. Dubnikov, Kolloid-Z. **74**, 183 (1936).
6. H. J. Wing, J. Ind. Engng. Chem. **28**, 786 (1936).
7. K. Kanamaru und T. Nakamura, Kolloid-Z. **78**, 215 (1937).
8. S. E. Sheppard und P. T. Newsome, J. Ind. Engng. Chem. **26**, 285 (1934).

Die Rahmung des Hevea-Latex mittels Kolloiden.

Von C. F. Vester. (Eingegangen am 24. Mai 1938.)

(Aus der Research-Abteilung der Kautschuk-Stiftung zu Delft.)

Einleitung.

Wie bekannt, ist der Hevea-Latex zu betrachten als eine Suspension von Kautschukteilchen wechselnder Abmessung bis etwa 3 μ[1]).

Der Kautschuk-Kohlenwasserstoff hat an sich keine „ionogene Gruppen" und man ist der Meinung, daß ein Teil der Serumbestandteile den Kautschukteilchen eine negative Ladung gibt[2]).

Fast aller Latex, welcher hier in Europa gebraucht wird, ist mittels 0,5—0,7 Proz. Ammoniak konserviert worden, welcher:

a) einer vorzeitigen Versäuerung des Latex, durch Mikroorganismen, vorbeugt,

b) gewissermaßen die Teilchenladung erhöht[3]),

c) aber auch allerlei Serumbestandteile angreift, in dem Maße, daß in kurzer Zeit der „konservierte Latex" kaum noch mit dem natürlichen Latex vergleichbar ist.

Wie alle Suspensionen, deren dispergierter Stoff leichter ist als das Medium, zeigt auch der Latex Aufrahmungserscheinungen. Im Latex ist die Dichte der Kautschukteilchen etwa = 0,914 und die des Mediums = 1,020.

Mittels der Aufrahmung ist man imstande einen Latex zu erhalten, der:

1. einen höheren Kautschukgehalt hat, wodurch an Transportraum und -kosten gespart wird;

2. keine sedimentierenden Bestandteile enthält.

Die natürliche Rahmung des Latex, welche für die Technik keine Bedeutung hat, war schon M. Faraday[4]) im Jahre 1825 bekannt.

Nur in idealen Fällen, das heißt bei kugelförmigen Teilchen und in nicht zu konzentrierten Solen, gilt das Stokes'sche Gesetz[5]):

$$V\uparrow = \frac{2 \cdot g \cdot (D_m - D_k)}{\eta} \cdot r^2,$$

wo $V\uparrow$ = die Steigegeschwindigkeit des Kügelchens, g = die Fallbeschleunigung (= 981,2), $(D_m - D_k)$ = die Dichtedifferenz von Medium und Kügelchen, r = der Radius des Teilchens, η = die Viskosität des Mediums.

Wie die Formel zeigt, spielt die Größe des Teilchens eine vorwiegende Rolle, denn die Auftriebgeschwindigkeit wächst proportional der zweiten Potenz des Radius.

In der Formel finden sich vier temperaturabhängige Größen vor[6]), d. h.: D_m, D_k, η und r.

Beschleunigte Rahmung mittels Rahmungsagentia.

Génin schreibt Fickendey[7]) die erste Anwendung von Biokolloiden zur Beschleunigung der Rahmung zu. Fickendey verwendete aber eine 10proz. Eiweißlösung zur Stabilisation seines Castilloa-Latex und beabsichtigte keine Rahmung.

Erst Traube[8]) hat im Jahre 1923 ein Patent erhalten für eine Arbeitsweise zur Herstellung eines Latexrahms mittels Biokolloiden. Nachher hat es viele Variationen über diese Art Konzentrierung gegeben, aber eine völlige Erklärung des Aufrahmungsprozesses ist nicht bekannt.

Die Rahmungsmittel pflanzlichen Ursprungs bilden alle, in einer Konzentration von 1 bis 2 Proz., in Wasser sehr viskose Flüssigkeiten. Sie quellen stark in Wasser und vermögen sehr viel Wasser zu binden. Sie sind sehr komplizierter Natur und haben viele gemeinschaftliche Abbauprodukte. Es ist erfahrungsgemäß bekannt, daß die Viskosität dieser Stoffe wächst mit der Größe ihrer komplizierten Einheiten.

Es folgt eine kurze Übersicht der wichtigsten dieser Agentia. Den ionogenen Gruppen gemäß könnte man sie wie nachstehend klassifizieren:

1. Sulfatkolloide.

a) Das Karragheen ist ein Bestandteil verschiedener Meeresalgen, z. B. Chondrus crispus und wird durch Extraktion dieser Pflanzen mit

[1]) A. van Rossem, in J. Alexander's „Colloid Chemistry" **4**, 235 (New York 1932); H. Freundlich, The Chemistry of Rubber (London 1935); H. P. Stevens und W. H. Stevens, Rubber Latex, 4. Aufl. (London 1936).

[2]) G. Génin, Chimie et Technologie du Latex (Paris 1934), 38; J. Kemp und D. F. Twiss, Trans. Faraday Soc. **32**, 890 (1936).

[3]) Wo. Pauli und E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden 1933), 69.

[4]) M. Faraday, Quart. J. Sci. **21**, 19 (1825).

[5]) Vgl. z. B. J. Duclaux, Suspensions et émulsions (Paris 1934), 4.

[6]) Sharp, J. Dairy Sc. **11**, 259 (1928).

[7]) E. Fickendey, Kolloid-Z. **8**, 43 (1911); G. Génin, Chimie et Technologie du Latex (Paris 1934), 38.

[8]) J. Traube, DRP. 414210 (1923); 414930 Brit. P. 226440 (1924).

kaltem[9]) oder warmem Wasser[10]) erhalten. Sehr reines Karragheen enthält nach Teunissen[11]) 10,9 Proz. Schwefel.

b) Agar-Agar. In chemischer Konstitution zeigt Agar Verwandtschaft mit dem Karragheen. Auch hier ist das Ca das natürliche Gegenion. Der Schwefelgehalt ist jedoch niedriger als beim Karragheen. Es sind aber auch noch andere ionogene Gruppen vorhanden, und man ist der Meinung, daß die Anzahl der Sulfatgruppen zu der der Karboxylgruppen sich verhält wie 2 : 3.

2. Karboxylkolloide.

a) Das Pektin. Nach Ehrlich[12]) findet sich das Pektin in Obst vor als „Ca-Mg-Salz der Pektinsäure", also „Neutrales Pektin"[13]). Durch saure Hydrolyse spaltet dieses sich schließlich in: 4 Mole Galakturonsäure, 2 Methylalkohol, 2 Essigsäure, 1 Arabinose und 1 Galaktose. Die 4 Mole Galakturonsäure sind im Pektin zu einem ringförmigen Komplex vereinigt. Diese Tetragalakturonsäure ist also eine „Polysaccharidsäure" oder ein „Karboxyliertes Pentosan": $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$.

b) Alginate. Bei der Extraktion von Meeresalgen, besonders Laminariaarten, mit Soda erhält man Salze der Alginsäure (Polymannuronsäure-A = $C_{21}H_{27}O_{20}$), wahrscheinlich eine zweibasische Säure. Nur die Alkalisalze dieser Säure sind löslich; mit anderen Metallionen entstehen unlösliche Verbindungen (Alginoide).

Die „Société Otam" stellt unter dem Namen: „Alginate d'Ammoniaque pur" ein Präparat her, welches aber kein reines Ammoniumalginat ist. Reinigung eines solchen Handelsproduktes würde zu kostspielig sein.

c) Tragant („Gummi Tragacantha"). Der gute Tragant aus Smyrna ist ein Ausscheidungsprodukt einiger Astragalusarten. Minderwertiger Tragant enthält oft ziemlich viel Stärke. Der Tragant hat teilweise dieselben Abbauprodukte[14]) wie das Pektin (u. a.: d-Galakturonsäure).

d) Lichenine. Die Lichenine sind „Reserve-Zellulosen" der Zellwände von Cetraria islandica und Usena barbata. In kochendem Wasser bildet das Lichenin der Zellwand eine kolloide Lösung. In kaltem Wasser ist die Löslichkeit gering.

e) „Hemizellulosen". Diese sind, wie das Lichenin, Reservestoffe der Zellwände. Hierzu rechnet man die Mannane und Galaktane. Sie lösen sich in Wasser nur langsam.

1. Die Galaktane.

Hierzu gehört der „Karaya-Gummi" (Karayagum, Indian gum). Nach Turner und Fuller[15]) ist dieser ein Produkt der Sterculia urens. Oft findet es Verwendung als Tragantersatz, weil das Karayamehl billiger ist. Es löst sich etwas schneller als Tragant, hat aber in Wasser eine saure Reaktion.

2. Die Mannane.

Sehr reich an Mannan sind die Samen der Ceratonia siliqua L. (locust-bean; carob-bean) aus den Mittelmeerländern, besonders Cyprus. Die Samen werden mit Wasser von 70—80° C extrahiert; der Schleim ist unter dem Namen „Tragasol" erhältlich[16]), aber auch in der Form eines Pulvers namens „Tragon". Reine Mannane bilden bei saurer Hydrolyse nur d-Mannose.

3. Glukomannane.

Amorphophallus Konjaku enthält ein Mannan[17]), welches bei Hydrolyse nicht nur Mannose, sondern auch Glukose bildet, also ein Glukomannan sein würde. Der Mannangehalt der japanischen Knollen soll 43—68 Proz. sein.

Auf Java werden Knollen des Amorphophallus variabilis („Kembang bangkeh") gesammelt, zu Scheiben zerschnitten und getrocknet. Von G. M. Kraay[18]) ist zum ersten Male das Rahmungsvermögen des Amorphophallusmehles nachgewiesen. Das Mehl quillt in Wasser stark

[9]) P. Haas, Biochemical J. **15**, 469 (1921); Kolloid-Z. **30**, 206 (1922).

[10]) Marg. Buttler, Biochemical J. **28**, 759 (1934); P. Haas, Russel und Wells, Biochemical J. **16**, 578 (1922); **17**, 696 (1923); **23**, 426 (1929).

[11]) P. H. Teunissen, Diss. (Leiden 1936), 35.

[12]) F. Ehrlich, Chemiker-Ztg. **41**, 197 (1917).

[13]) A. C. Sloep, Diss. (Delft 1938), 47.

[14]) H. Pringsheim und D. Krüger, Handbuch der Pflanzenanalyse (Wien 1932), III/1/II, 60; F. Ehrlich, Chemiker-Ztg. **41**, 197 (1917); F. Weinmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1637 (1929); Biochem. Z. **236**, 87 (1931); F. Norman, Biochemical J. **25**, 200 (1931).

[15]) W. E. Turner und H. V. Fuller, Ind. Engng. Chem. **27**, 1215 (1935).

[16]) „Tragasol Products and their Uses", Tragasol Products Ltd., Hooton, Wirral, Cheshire, England; E. A. Hauser, USA. P. 1831492 (1931); E. Rhodes und K. C. Segar, J. R. R. I. Malaya **6**, 140 (1935); Brit. P. 430935 (1934); 337269 (1929).

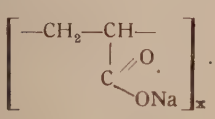
[17]) Nishida und Hashima, J. Dept. Agric. Kuyshu. Imp. Univ. **2**, 277 (1930); A. Engler, Das Pflanzenreich, IV, 23c (Leipzig 1911), 85; siehe auch Mededeelingen Afd. Handelsm. Koloniaal Inst., Amsterdam **8**, 177 (1929); **13**, 157 (1932); **15**, 138 (1934).

[18]) G. M. Kraay, Bergcultures **7**, 1124 (1933); Ned. P. 37288 (1935); Brit. P. 448245 (1934).

auf unter Bildung einer sehr viskosen Flüssigkeit, welche ziemlich schnell verfault, indem sich die Viskosität verringert. Dabei scheidet sich ein „Bodenkörper" aus. Das Mehl der japanischen Knollen quillt stärker als das der javanischen.

Synthetische Rahmungsmittel.

Außer den obengenannten Kolloiden pflanzlicher Herkunft hat man vor kurzem auch synthetische Rahmungsmittel gefunden, deren bekanntester Vertreter das Natriumpolyakrylat[19]) ist, welches nach Staudinger folgendermaßen zu deuten ist:



Bei dem Polymerisationsgrad $x = 200$, würde also das „Molekulargewicht" = 18800 sein.

In der jüngsten Literatur findet man noch Angaben[20]) anderer rahmungsfähiger Kolloide, aber die obengenannten sind doch am wichtigsten. Zu den halb-synthetischen Stoffen könnte man die methylierten Kohlenhydrate rechnen, z. B. die Tylose[21]), welche ein Gemisch ist von Mono- und Dimethylzellulose (etwa $1^1/_2$ Methyl-). Dieser Stoff soll in heißem Wasser dispergiert werden und quillt erst nachher durch Abkühlung unter Bildung einer sehr dicken Lösung.

Rahmungsexperimente.

Der Zweck dieser Untersuchung war, die Rolle, welche stark hydrophile Kolloide im Rahmungsprozeß spielen, näher kennenzulernen.

Die weiter zu erwähnenden Objekte sind hauptsächlich gewählt zur Erläuterung gewisser Erscheinungen bei der Rahmung. Dabei wurde nicht beabsichtigt, bestimmte Rahmungsmittel vorzuziehen.

Bei den Aufrahmungsversuchen wurde immer 40proz., mittels Ammoniak konservierter Latex verwendet. Zur Erhaltung untereinander vergleichbarer Resultate wurde möglichst immer gemischt im Volumverhältnis: 80 ccm Latex (40 %) und 20 ccm hinzugesetzte Lösung des Rahmungsmittels. Die Flüssigkeiten sollen sehr sorgfältig vermischt werden[22]).

Das Gemisch gießt man in zylinderförmige, kalibrierte, 100 ccm enthaltende Scheidetrichter.

Bei dieser Arbeitsweise ist die Beurteilung des Rahmungszustandes gegründet auf die Entstehung einer deutlich sichtbaren Trennungsfläche zwischen dem Rahm und der unteren Schicht. Die Geschwindigkeit des Vorganges wird also beurteilt nach der Aufsteigegeschwindigkeit dieser Trennungsfläche.

Die Trennung der Schichten ist jedoch nicht immer befriedigend und besonders im Anfang, während der sogenannten Induktionsperiode, unsichtbar, obwohl der Kautschukgehalt in dem oberen Teil der Flüssigkeit doch schon zu wachsen anfängt.

1. Einfluß der Menge des Rahmungsmittels.

Die Stokes'sche Formel zeigt, daß eine Zunahme der Viskosität des Mediums den Aufstieg der Teilchen beeinträchtigt. Es ist also klar, daß mit zunehmender Konzentration des Rahmungsmittels nicht notwendig eine Zunahme der Rahmungsgeschwindigkeit verbunden ist. Oft wird hingegen eine Verzögerung resultieren, wie aus Fig. 1 und Tabelle I hervorgeht.

Die waagerechte punktiert gezogene Linie zeigt in den Figuren, daß ein Volumen (Z), meistens 20 ccm, einer Lösung des Rahmungsmittels, dem Latex zugegeben ist. Es kann also nur von einer Konzentrierung des Latex die Rede sein, wenn die Rahmungskurve über diese horizontale Linie hinauskommt.

In Fig. 1 ist angegeben, daß die Mischungen A und B, welche 0,2 Proz. Tragant enthalten, schneller aufrahmen als die Gemische C und D, 0,4 Proz. Tragant enthaltend. Außerdem ist er-

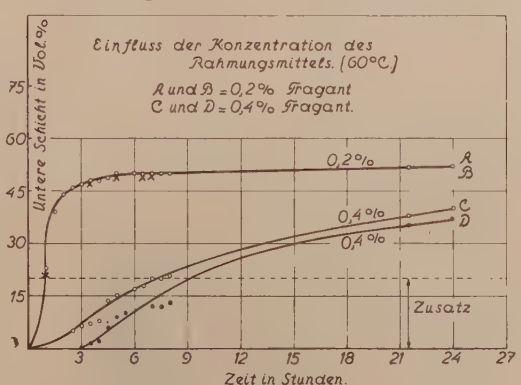


Fig. 1

[19]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 333 und 339; Nied. P. 40075 (1937).

[20]) Brit. P. 448244 (1934); 448203 (1934); USA. P. 1775379 (1930); 1994328 (1933); Brit. P. 437758 (1934); Franz. P. 791160 (1934); Nied. P. Anfr. 68286 (1936); 72075; 75603; 75644; 79507; 79508; 79650 (1937).

[21]) „Tylose-S-400" der A. G. Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich; vgl. auch K. Sponsel, Melliands Textilber. **18**, 100 (1937).

[22]) USA. P. 1989241 (1933); Brit. P. 417162 (1933).

Tabelle I.

Einfluß der Menge des Rahmungsmittels.

Zeit in Stunden	Untere Schicht in Vol.-Proz. 0,2 Proz. Tragant A	B	0,4 Proz. Tragant C	D
1	23	20,5	—	—
1½	39		—	—
2	44		—	—
2½	46		5	—
3	47		6,5	—
3½	48	47	7	1
4	48		8	2
4½	49		14	6
5	50	49	15	9
5½				10
6	50		17	
6½	50	49	18	
7	50	49	20	12
7½	50		20	12
8	50		21	13
21½	51,5		38	35
24	52		40	37

sichtlich, daß die Kurven A und B zusammenfallen, C und D hingegen getrennt bleiben. Auch ist der Rahmungsverlauf bei C und D viel unregelmäßiger. Die Deutung dieser Differenz ist die folgende: Während der Rahmung tritt im Laufe der Zeit eine Entmischung („Brechen") des Systems ein und in den Gemischen, welche nur wenig Rahmungsmittel enthalten, sind die zusammenhängenden Massen kleiner als bei den Gemischen C und D. Im letzten Falle verläuft die Rahmung pulsierend und diese Erscheinung wird unterstützt durch eine größere Viskosität. Auch die Fig. 3, welche die Rahmung mittels „Citruspektin 160" darstellt, zeigt diese Erscheinungen.

Im allgemeinen ist bei Anwendung größerer Mengen Rahmungsmittel die untere Schicht klarer.

2. Einfluß der Temperatur.

Temperaturerhöhung bewirkt eine Verringerung der Viskosität, also ist dabei eine Beschleunigung der Rahmung zu erwarten. Je nach der Wahl des Rahmungsmittels ist der Einfluß der Temperatur verschieden.

Fig. 2 stellt das Resultat einiger Versuche mit Tragant dar, während in Fig. 3 der Temperatureinfluß der Gemische mit „Pektin-160" gegeben ist.

Weiter ist aus Fig. 3 ersichtlich, daß bei einer Rahmung mittels 0,4 Proz. „Pektin-160" bei 20° C nach 24 Stunden keine Konzentrierung des Ausgangsproduktes mehr erreicht wird.

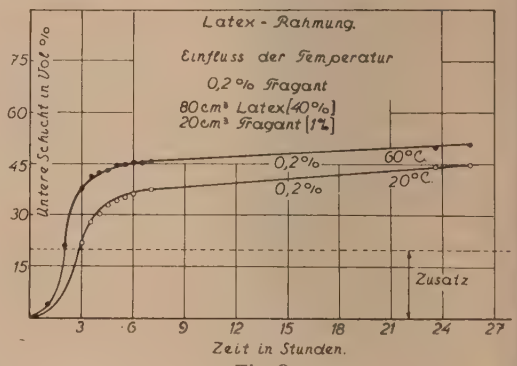


Fig. 2

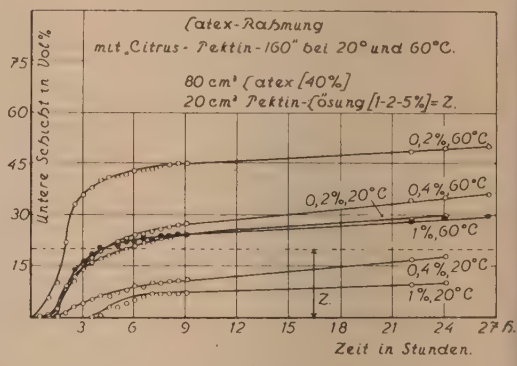


Fig. 3

Obwohl eine Temperatursteigerung günstig ist, sei man doch mit einer Erwärmung einigermaßen vorsichtig.

Alle Rahmungsmittel pflanzlicher Herkunft unterliegen im Laufe der Zeit in wässeriger Lösung einer Veränderung, welche sich zeigt als eine Verringerung der ursprünglichen Viskosität. Eine der Ursachen kann die Entwicklung von Mikroorganismen sein; aber auch dann, wenn es gelingt, solchen Infektionen mittels eines Konservierungsmittels (z. B. „Raschit" = 1,3,6-Parachlormetakresol) vorzubeugen, wird die Flüssigkeit weniger viskos, öfters unter Abscheidung eines Bodenkörpers.

Ein typisches Beispiel ist von Sauer und Sanzenbacher[23]) beschrieben worden. Sie zeigten, daß Pektine der besten Qualität am meisten dem Abbau in Produkten geringerer Viskosität unterliegen. Am stärksten tritt diese Erscheinung auf, wenn die Lösungen erwärmt werden, wie es ja öfters bei der Rahmung der

[23]) E. Sauer und K. Sanzenbacher, Kolloid-Z. **79**, 58 (1937); vgl. auch DRP. 560259 (1932); USA. P. 1647805 (1926); Ned. P. 21247 (1927); Brit. P. 268299 (1927).

Fall ist. Außerdem findet ein Abbau dieser Art in alkalischen und ammoniakalen Medien viel schneller statt.

In diesem Zusammenhang soll auch hervorgehoben werden, daß die untere Schicht von Farbe wechselte, je nachdem die Rahmung mit oder ohne Erwärmung vorgenommen wurde. Bei keiner oder mäßiger Erwärmung (unterhalb 30° C) war die unter dem Rahm abgeschiedene Schicht viel klarer als bei starker Erwärmung, und öfters sogar fast durchsichtig und bernsteinfarbig. Hieraus erhellt, daß bei zu hoher (oberhalb 60° C) oder zu langer Erhitzung ein Abbau anfängt und die Abbauprodukte weniger wirksam sind.

Anschließend können die folgenden Versuche hervorgehoben werden, welche mit Bausteinen verschiedener Größen ausgeführt wurden:

a) Erstens die Rahmung mittels Pektin erster Qualität („Citruspektin-160") bei 60° C, welche dargestellt ist in Fig. 3. Es wurde hier gerahmt mittels 0,2—0,4 und 1 Proz. dieses erstklassigen Pektins, und auch jetzt sieht man, daß mit steigender Konzentration des Agens keine Beschleunigung erhalten wird.

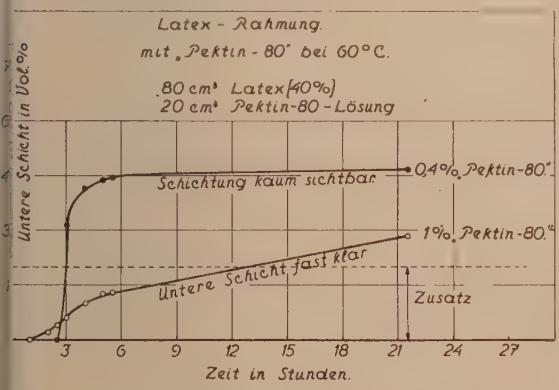


Fig. 4

b) Wenn man die Kurven der Fig. 3 und 4 miteinander vergleicht, ist sofort zu sehen, daß im letzten Fall die Resultate schon weniger gut sind, denn das „Pektin-80" erfordert etwa eine zweifache Menge Rahmungsmittel zur Erhaltung einer gleichen Schichtungshöhe. Außerdem ist aber bei 0,4 Proz. im Falle des minderwertigen Pektins die Trennungsfläche kaum sichtbar.

c) Viel ungünstiger sind noch die Resultate mit dem niedrigen Baustein, mit der Tetragalakturonsäure, welche in der Form des Ammoniumsalzes verwendet wurde. Man findet die damit erhaltenen Rahmungsresultate dargestellt in Fig. 5.

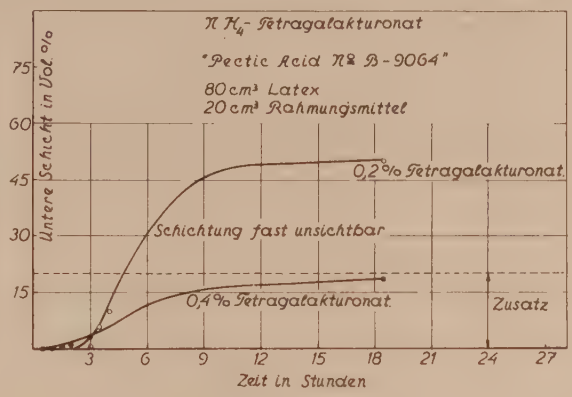


Fig. 5

Bei diesem Versuche ist die Schichtung während der ersten 15 Stunden fast unsichtbar, denn die untere Schicht und der Rahm zeigen keinen Farbenunterschied.

Damit ist also die Annahme bestätigt: Je zusammengesetzter das Rahmungsmittel ist, je größer dessen sich in kolloider Lösung befindende Einheiten sind, desto besser ist das Rahmungsvermögen. Nun ist die Viskosität solcher Schleimstoffe etwa ein Maß der Teilchengröße. Mit einer höheren Viskosität des Rahmungsmittels an sich hängt also im allgemeinen eine bessere Rahmungsfähigkeit zusammen.

3. Die Schichtung.

Nicht immer teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; oft bildet sich noch eine dritte schmale Schicht zwischen dem Rahm und der unteren Serumschicht.

Diese Erscheinung ist in Fig. 6 dargestellt, wo die Rahmung mittels einer Suspension des

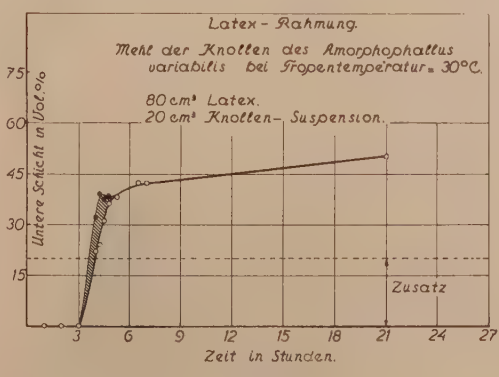

Latex - Rahmung.
Mehl der Knollen des Amorphophallus
variabilis bei Tropentemperatur = 30°C.
80 cm³ Latex.
20 cm³ Knollen- Suspension.
Untere Schicht in Vol.%
Zusatz
3 6 9 12 15 18 21 24 27
Zeit in Stunden.

Fig. 6

Mehles der Amorphophallusknollen[24]) bewirkt wurde. Die gestrichelte Fläche gibt in der Figur das Existenzgebiet dieser Zwischenschicht an. Zur Zeit, wo die Rahmungsgeschwindigkeit sich stark zu verringern anfängt, verschwindet auch die Zwischenschicht. Der Rahm, in dieser Art und Weise erhalten, enthielt 59,1 Proz. Trockensubstanz. Die wässerige Lösung des Mehles ist der Gärung sehr unterlegen.

Alle bis jetzt genannten Rahmungsmittel waren pflanzlicher Herkunft. Mit der Verwendung vieler dieser Mittel sind öfters Schwierigkeiten verbunden. Nebst dem wirksamen Bestandteil enthalten sie auch wertlose Stoffe und die Wirksamkeit der Präparate ist also variabel, weshalb die Dosierung bei der Rahmung erschwert wird.

Außerdem enthalten einzelne dieser Ingredienzien in der Form der Handelsprodukte unerwünschte Verunreinigungen, wie Reste der Zellwände u. dgl. Der Verwendung soll also fast immer eine Reinigung vorangehen.

Drittens ist schon bemerkt worden, daß ihre Lösungen fast alle einem hydrolytischen Abbau unterliegen.

In diesem Zusammenhang sind die synthetischen Rahmungsmittel wichtig, und es wurden deshalb auch Versuche damit angestellt.

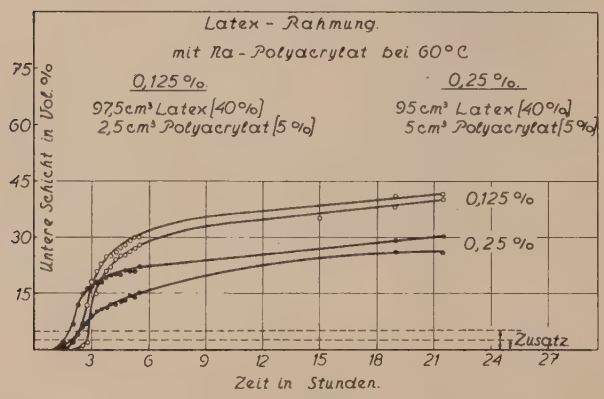


Fig. 7

So zeigt Fig. 7 den Verlauf der Rahmung mittels 0,125 Proz. und 0,25 Proz. Natriumpolyakrylat[25]). Auch hier tritt wieder hervor, wie bei den Mitteln von biosynthetischem Ursprunge, daß die höchste Konzentration des Agens nicht am besten rahmt und auch die Reproduzierbarkeit der Experimente unbefriedigend ist, während hingegen bei 0,125 Proz. die Kurven fast zusammenfallen.

Ein Vorteil dieses Rahmungsmittels ist, daß das benötigte Zusatzvolumen nur gering ist, denn wegen der geringen Viskosität können ohne Schwierigkeit konzentriertere Vorratslösungen hergestellt und verwendet werden als bei den Pflanzenschleimen. Die waagerecht punktierte Linie liegt also in der Figur sehr niedrig und daraus erhellt, daß schon viel schneller Konzentrationszunahme eintritt. Der Stoff ist bequem einzuwägen und die Konzentration des wirksamen Anteils ist also unveränderlich.

Der Rahm, in dieser Art und Weise bereitet, enthält 65 Proz. Trockensubstanz.

Bei allen diesen Rahmungsexperimenten ist zu bemerken, daß der Rahmungsverlauf abhängig ist von der Beschaffenheit des verwendeten Latex, und es ist nicht möglich, für jedes Rahmungsmittel eine vollständige Vorschrift zu geben. Die obengenannten Rahmungsmittel ergeben fast alle bei 60° C in den angegebenen Konzentrationen einen Rahm mit 56—60 Proz. Trockensubstanz. Weniger gut, besonders bei Erwärmung, sind die Resultate der Rahmung mittels Tylose-S-400, welche ein Gemisch von Methylierungsprodukten der Zellulose ist.

Erklärung des Rahmungsmechanismus.

1. Die Agglomeration.

Wie bekannt, ist von einem echten Rahm zu erwarten, daß dieser sich, nach Verdünnung mit ammoniakalischem Wasser, wieder in einen normalen Latex verwandelt. Die Konzentrierung ist also reversibel. Aus der Milchchemie ist bekannt, daß die Rahmung mit einer Bildung sehr loser, oft schwer zu beobachtender Agglomerate verknüpft ist[26]).

Wahrscheinlich wird also auch beim Latex diese Agglomerierung von den Rahmungsmitteln in irgendeiner Weise befördert. Der normale Latexrahm ist jedoch so sehr „optisch gefüllt", daß er sich nicht ohne weiteres zum Mikroskopisieren eignet. Wenn ein wenig dieses Rahmes in Wasser gebracht wird, sind im Präparate keine Aggregate, sondern freie Kautschukteilchen in lebhafter Brown'scher Bewegung ersichtlich. Nun ist aber die Flüssigkeit, welche sich nach beendigter Rahmung als untere Schicht

[24]) G. M. Kraay, Bergcultures **7**, 1124 (1933); Nied. P. 37288 (1935); Brit. P. 448245 (1934).

[25]) Nied. P. 40075 (1937).

[26]) O. Rahn, Forsch. Geb. Milchwirtschaft **1**, 133 (1921); Kolloid -Z. **30**, 110 (1922); W. van Dam, Opstellen over moderne zuivelchemie (1922), 169; W. van Dam, H. A. Sirks und B. van der Burg, Verslag Onderz. Rijks-Landbouwproefstat. **26**, 106 (1922); Troy und Sharp, J. Dairy Sc. **11**, 189 (1928).

abgetrennt hat, in osmotischer Hinsicht im Gleichgewicht mit dem Rahm. Als Verdünnungsmittel zur Anfertigung eines mikroskopischen Präparates ist diese „Gleichgewichtsflüssigkeit" besser geeignet. In dieser Art und Weise ist es möglich, die Agglomerate sichtbar zu machen, wie sie in Fig. 8 dargestellt sind (Vergrößerung = 160mal).

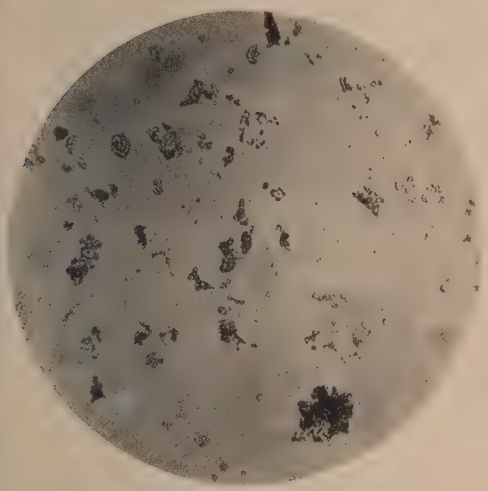


Fig. 8. Agglomerate der Kautschukteilchen des mit Serum verdünnten Latexrahmes. Vergr. 160mal.

Damit ist also gezeigt, daß wirklich die Rahmungsmittel die Agglomeration unterstützen; daß aber die Kautschukteilchen an sich ihre Individualität beibehalten und die Agglomerate nach Hinzufügen von Wasser sich schnell aufteilen in freie gesonderte Teilchen und also bei Verdünnung des Rahmes ein „regenerierter Latex" entsteht.

Es ist jetzt verständlich, warum die künstliche Rahmung schneller verläuft als die natürliche; denn die Dimensionen der Aggregate sind viel größer als die der einzelnen Teilchen und mit der Größe wächst die Auftriebgeschwindigkeit sehr.

Kurz nach Beendigung dieser Versuche veröffentlichte Baker[27]) die Resultate seiner Experimente über die Rahmung und zeigte an der Hand sehr schöner Photographien die Agglomeration der Latexteilchen. Seine Arbeitsweise zur Hervorhebung der Aggregate unterscheidet sich einigermaßen von der obengenannten. So verwendete er z. B. einen sehr verdünnten Latex und vermischte diesen mit einer Menge Rahmungsmittel, genügend zur Rahmung eines normalen Latex. Die Bildung der Aggregate und deren Zerteilung in Wasser ist also zweifelsohne festgestellt worden.

In welchem Maße ist das System durch kräftiges Schütteln nach beendigter Rahmung zerstörbar und wie wird die danach folgende Rahmung verlaufen?

In kalibrierten Scheidetrichtern wurde ein Gemisch von 80 ccm Latex (40 Proz.) und 20 ccm Tragantlösung (1 Proz.) der Rahmung überlassen. Dieser Vorgang ist dargestellt mittels Kurve I in der Fig. 9.

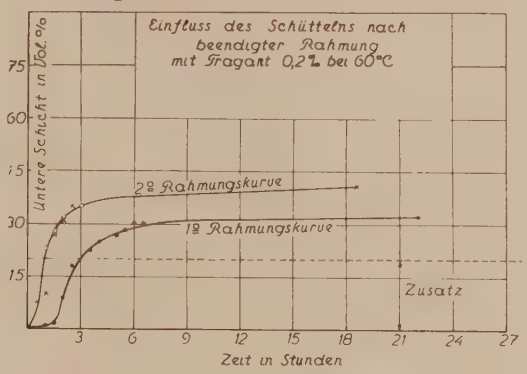


Fig. 9

Nachdem die Rahmung vollständig zu Ende war, wurde der Trichter noch eine Zeit aufbewahrt, dann kräftig geschüttelt und alsdann der Inhalt von neuem der Rahmung überlassen. Die Kurve 2 der Fig. 9 zeigt jetzt, daß die zweite Rahmung schneller anfängt und im ersten Trajekt etwa dreimal so schnell geht. Unterbricht man diese zweite Rahmung nach etwa 4 Stunden durch erneutes Schütteln der Masse, so verläuft die dritte Rahmung fast genau so schnell wie die zweite.

Hieraus soll man schließen, daß zwar die Agglomerate von dem Schütteln in starkem Maße zerstört, die „Induktionsperiode" jedoch verringert wurde. Offenbar spielt sich während dieser ersten Periode neben dem rein mechanischen Teil der Rahmung noch ein zweiter Prozeß ab.

2. Die Tropfenbildung.

Beim Mikroskopieren verschiedener Rahme bekommt man oft den Eindruck, daß die Aggregation der Kautschukteilchen nicht bloß eine einfache „Verklebung" sei. Dann und wann zeigen die Agglomerate gewissermaßen eine Art „Fluidität". Die Kautschukteilchen sind einigermaßen untereinander verschiebbar, als wäre eine viskose Flüssigkeit zwischen den Teilchen an-

[27]) H. C. Baker, India Rubber J. **93**, 14 (1937); Trans. Instn. Rubber Ind. **13**, 70 (1937).

wesend. Daher war die Verwendung eines möglichst kautschukarmen Latex erwünscht. Mit der Zentrifugierung eines unverdünnten 40proz., mittels Ammoniak konservierten Latex in einer kleinen Sharples-Super-Zentrifuge sind große Schwierigkeiten verbunden, weil der Rahm sich im Zylinder ansammelt und die Funktion des Apparates wegen Verstopfung der Kanälchen hemmt. Wenn man also ziemlich große Mengen eines unverdünnten Latex zu verarbeiten hat, wäre eine vorläufige Zentrifugierung in einer dazu besser geeigneten Zentrifuge zweckmäßiger. Die folgende Arbeitsweise wurde jedoch vorgezogen:

Ein Kanister Latex, welcher während etwa zwei Jahren ruhig gestanden hatte, wurde vorsichtig geöffnet. Es hatte sich eine dicke weiße Rahmschicht gebildet. Die untere Latexschicht wurde sorgfältig mittels eines Hebers entfernt und während einer Woche sich selbst überlassen, wobei sich ein Bodensatz schwarzer, kolloider Metallsulfide und — an der Oberfläche der Flüssigkeit — noch eine dünne Rahmschicht gebildet hatte. Nun wurde wieder mittels eines Hebers die günstigste Zone abgelassen. Dieses Verfahren wurde noch einmal wiederholt und der Latex (12,5 Proz. Trockensubstanz) zentrifugiert. Wegen des niedrigen Kautschukgehalts bot die Verwendung einer kleinen Sharples-Super-Zentrifuge keine Schwierigkeiten. Der in dieser Art und Weise erhaltene kautschukarme Latex war noch weißer Farbe, hatte einen Trockensubstanzgehalt von 10,2 Proz. Wegen der kleinen verfügbaren Menge dieses Latex konnte der wirkliche Kautschukgehalt nicht bestimmt werden.

Die Teilchen in diesem Latex sind sehr klein und die größten konnten mittels eines normalen Mikroskopes kaum beobachtet werden.

Vermischt man nun sorgfältig mit diesem kautschukarmen Latex die Lösung eines Rahmungsmittels, so bildet sich nach kurzer Zeit eine Emulsion, welche in Fig. 10 dargestellt ist.

Dieses mikroskopische Bild zeigt eine große Anzahl Tröpfchen wechselnder Größe einer kolloidreichen, ziemlich viskosen Flüssigkeit in einem weniger viskosen Medium. In einem frisch angefertigten Mikropräparat sind die Tröpfchen ziemlich regelmäßig im Raum verteilt; später fangen sie jedoch aufzurahmen an und die größten kommen bald bis unter das Deckglas. Hier und da vereinigen sich dann zwei Tröpfchen träge zu einem größeren. Durch leichtes Drücken oder Verschieben des Deckglases bilden sich Schlieren, welche sich nur langsam wieder zu Tropfen zusammenziehen. Es

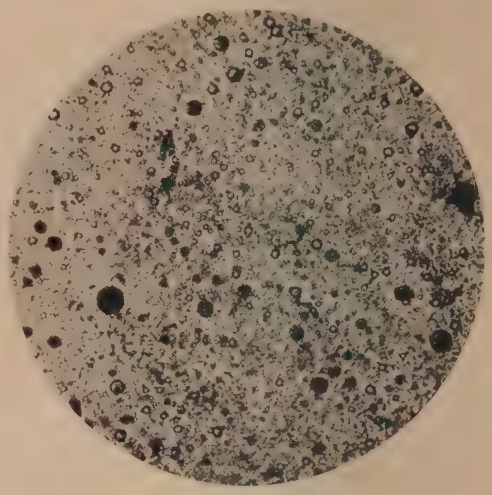


Fig. 10. Emulsion gebildet nach Vermischung eines kautschukarmen Latex mit Tragantlösung. Vergr. 110mal.

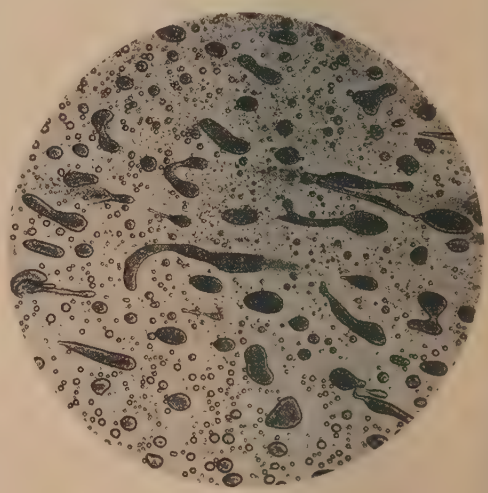


Fig. 11. Dieselben Tropfen wie in Fig. 10 nach Drücken des Deckglases. Vergr. 110mal.

bilden sich dabei allerhand unregelmäßige Formen, welche in Fig. 11 dargestellt sind.

Die Grenzflächenspannung dieser Tropfen ist offenbar gering.

Vermischt man die Lösung des Rahmungsmittels anstatt mit Latex mit destilliertem Wasser, so tritt diese Erscheinung nicht auf, und wahrscheinlich entstehen also solche Tropfen durch eine Vereinigung der aktiven Bestandteile des Rahmungsmittels mit einem oder mehreren der Serumbestandteile des verwendeten Latex.

In den Tröpfchen befinden sich sehr kleine Teilchen, welche schwer zu beobachten sind, und in den Tropfen — wo sie sich offenbar vorzugsweise vorfinden — herumtreiben können. Versucht man mittels Reagentia diese Tröpfchen zu färben, so ändert sich das ganze System dermaßen, daß die Tröpfchen sich bald in sehr kleine freie Teilchen spalten.

Der Rahmungsvorgang ist aus diesen mikroskopischen Beobachtungen etwas näher geklärt worden und vielleicht folgendermaßen aufzufassen: Die Kautschukteilchen, anfangs noch in Brown'scher Bewegung, geraten umhüllt von einer kleinen Menge der diskontinuen viskosen Phase und vereinigen sich zu größeren Komplexen.

Wenn der Latex sehr kautschukarm ist und die Teilchen sehr klein sind, wie im oben hervorgehobenen Falle, bilden sich die sichtbaren Tröpfchen; ist aber der Kautschukgehalt groß, dann sind nur die vorher beschriebenen Agglomerate sichtbar zu machen.

Die umhüllende Masse wird nicht bloß von der geringen Menge des verwendeten Rahmungsmittels bestimmt, denn auch Serumbestandteile des Latex und Wasser bilden einen Teil der Hülle.

Wiederholte Aufrahmung.

Die Zentrifugierung des Latex bietet die Gelegenheit, einen sehr gereinigten Rahm zu erhalten. Dazu kann man den Rahm mit — eventuell NH_3 enthaltendem — Wasser bis zum Anfangsvolumen verdünnen und aus diesem „regenerierten Latex" aufs neue durch Zentrifugieren den Rahm gewinnen. Diese Reinigungsweise kann ohne wesentliche Schwierigkeiten mehrfach wiederholt werden.

Bei ausschließlicher Verwendung von Rahmungsmitteln ist die Sache aber nicht so einfach. Zweifelsohne ist es möglich, in dieser Weise einen gereinigten Rahm zu erhalten, aber in der Praxis sind mit dieser Methode prinzipielle Schwierigkeiten verbunden. Es werden ja bei jeder Reinigungsstufe mit dem Wasser Serumbestandteile entfernt. Der Rahmungsvorgang wird sich allmählich langsamer vollziehen und schließlich wird kaum noch von einer beschleunigten Rahmung die Rede sein können. Mit fortschreitender Reinigung nimmt die Aufrahmungsfähigkeit des Latex fortwährend ab[28]).

[28]) J. Mc Gavack, Ind. Engng. Chem. **27**, 894 (1935); C. R. Boggs und J. T. Blake, Ind. Engng. Chem. **28**, 1200 (1936).

Wird nicht so sehr eine Reinigung, sondern hauptsächlich eine Konzentration des Latex beabsichtigt, dann ist man in der Lage, ein Verfahren, welches die Serumbestandteile bei der Rahmung besser ausnützt, zu verwenden[29]).

Eine erschöpfende Reinigung des Rahmes unter Verwendung von Rahmungsmitteln wäre jedoch möglich, wenn zugleich ein Stoff hineingemischt würde, welcher die Fähigkeit hätte, die verlorenen Serumbestandteile bei der reversiblen Komplexbildung zu ersetzen.

Mittels eines solchen Stoffes wäre es auch möglich, die Aufrahmung noch mehr zu beschleunigen, weil dann die Bildung einer die Teilchen umhüllenden und zusammenhaltenden Masse erleichtert wäre.

Analogie mit der Rahmung der Milch.

Viele der bei der Latexrahmung beobachteten Erscheinungen zeigen eine Analogie mit der Rahmung der Milch.

Wie Rahn[30]) zeigte, beschleunigten bestimmte Kolloide, obwohl sie die Viskosität des Gemisches erhöhen, die Rahmung der Milch. Wurden aber nichtkolloide Stoffe hinzugegeben (z. B. Zucker), welche die Viskosität erhöhen, dann wurde die Rahmung verzögert. Die Rahmungsbeschleunigung ist also eine spezifische Eigenschaft der Rahmungsmittel.

Rahn beobachtete, daß die Fettkügelchen in frischer Milch die Fähigkeit haben, sich zu Komplexen zu vereinigen. Die Rahmungsmittel unterstützen diese Agglomeration durch Bildung einer gelatinösen Umhüllung der Teilchen. Oft wirkt bei der Milch eine Erwärmung ungünstig, weil die Teilchen dann nicht immer in genügender Weise in der Umhüllung festgehalten werden und gesondert aufsteigen.

Von van Dam, Sirks und van der Burg[31]) wurde auch gefunden, daß Tragant, Gelatine, Agar, Stärke, Isländisches Moos usw. die Rahmung der Milch beschleunigten. Eine Aggregation der Fettkügelchen wurde dabei beobachtet.

Troy und Sharp[32]) haben mit Recht behauptet, daß die Sichtbarmachung der Aggregate oft sehr schwierig sei wegen des losen Zu-

[29]) USA. P. 1772752 (1930); Nied. P. 28801 (1932).

[30]) O. Rahn, Forsch, Geb. Milchwirtsch. **1**, 133 (1921); Kolloid-Z. **30**, 110 (1922).

[31]) W. van Dam, H. A. Sirks und B. van der Burg, Verslag Onderz. Rijks-Landbouw-Proefstat. **26**, 106 (1922).

[32]) Troy und Sharp, J. Dairy Sc. **11**, 189 (1928).

sammenhangs. Auch ist die Anzahl ihrer Teilchen oft sehr wechselnd. Mit Rahn, van Dam und Sirks sind auch Troy und Sharp der Meinung, daß die Aggregate ziemlich große Mengen Milchplasma enthalten.

Von Kieferle und Sonnleiter[33]) ist die merkwürdige Erscheinung untersucht worden, welche auftritt nach Vermischung frischer Milch mit Apfelpektin (Pomosin X). Es bilden sich nach wenigen Stunden zwei Schichten; eine davon ist eine Art Gleichgewichtsflüssigkeit und die andere eine Emulsion, welche fast alles Milchprotein (vorwiegend Kasein) enthält. Die Autoren betonen, daß die Bildung dieser Pektin-Eiweißemulsion, im Gegensatz zur Koagulation mittels Säure oder Lab, ein reversibler Vorgang ist. Die Eiweißabscheidung löst sich in Wasser schnell und vollständig wieder auf und eine Denaturierung hat also nicht stattgefunden. Auch aus Magermilch kann in dieser Art und Weise eine Abscheidung des Kaseins veranstaltet werden. Eine Erklärung des Vorganges wird nicht gegeben. Ziegelmayer[34]) gibt an, daß nach einer persönlichen Mitteilung von Ripa keine Trennungsmethode des Gemisches Kasein + Pektin bekannt sei.

Versuche mit einer Paraffin-Emulsion.

Zum Vergleichungsobjekt mit Latex wurde eine Emulsion bereitet, welche (nach Abkühlung) etwa 40 Proz. eines festen Paraffins enthielt und mittels einer 2proz. ammoniakalischen Lösung von technischem Kasein stabilisiert worden war. Das geschmolzene Paraffin wurde im Hurrell-Emulgator in der üblichen Weise emulgiert.

Im Laufe der Zeit rahmt diese Emulsion ein wenig auf, wonach die untere Schicht trübe ist und aussieht wie ein Kaseinsol[35]). Wird jedoch ein Rahmungsmittel verwendet, so entsteht eine durchsichtige untere Schicht. Damit ist der spezifische Unterschied dieser zwei Rahmungsvorgänge gezeigt worden. Es tritt also in irgend einer Weise eine Wechselwirkung zwischen dem Kasein und dem Rahmungsmittel ein. Auch nach der Vermischung von Kasein mit Tragantlösung ist mikroskopisch die Bildung einer Emulsion nachzuweisen, während nach etwa 24 Stunden sogar eine makroskopisch sichtbare Entmischung entstanden ist.

Der konzentrierte Paraffinrahm zeigt in der Gleichgewichtsflüssigkeit ein ähnliches Bild — sei es auch gröberer Struktur — wie beim Latexrahm, und auch hier finden sich nach dem Verdünnen mit ammoniakalischem Wasser wieder freie Teilchen vor.

Die oben beschriebenen Versuche mit der Paraffinemulsion veranlaßten zur Untersuchung der Rahmung eines Latex, dem etwas Kasein beigemischt war. Vergleicht man die Rahmungsvorgänge A und B in der Fig. 12, wo:

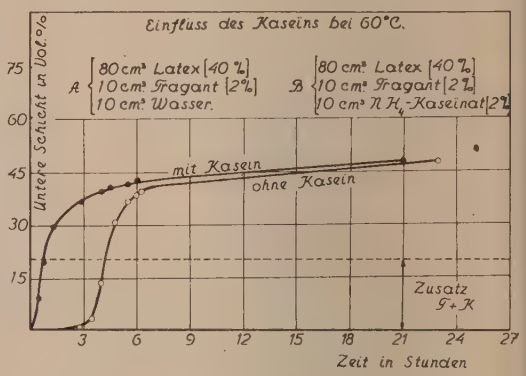

Einfluss des Kaseins bei 60°C.
Untere Schicht in Vol.%
75
60
45
30
15
A { 80 cm³ Latex (40 %) 10 cm³ Tragant (2%) 10 cm³ Wasser.
B { 80 cm³ Latex (40 %) 10 cm³ Tragant (2 %) 10 cm³ NH₄-Kaseinat (2 %
mit Kasein
ohne Kasein
Zusatz T+K
3 6 9 12 15 18 21 24 27
Zeit in Stunden

Fig. 12

A 80 ccm Latex (40 Proz.)
10 ccm Tragant (2 Proz.)
10 ccm Wasser

B 80 ccm Latex (40 Proz.)
10 ccm Tragant (2 Proz.)
10 ccm NH_4-Kaseinat (2 Proz.)

sind, so erhellt, daß die Kombination B, welche das Protein enthält, eine schnellere Aufrahmung zeigt. Die sogenannte Induktionsperiode ist stark verringert, während nach etwa 20 Stunden die Resultate einander praktisch gleich sind. Es ist also einleuchtend, daß im Rahmungsvorgang ein Protein mitbeteiligt sein kann.

Daß die Serumbestandteile des Latex seine Aufrahmungsfähigkeit beeinträchtigen, ist z. B. schon von Kraay[36]) mittels Latices verschiedener Herkunft gezeigt worden.

Die Beimischung verschiedener Stoffe, z. B. von Eiweißkörpern, bietet vielleicht eine Besserung der Rahmungsfähigkeit.

---

[33]) F. Kieferle und F. Sonnleiter, Dtsch. Molkerei-Ztg. (Kempten) **55**, 2 (1934).

[34]) W. Ziegelmayer, Dtsch. Molkerei-Ztg. (Kempten) **48**, 495 (1934); Kolloid-Z. **70**, 211 (1935); **71**, 214 (1935); K. Drewes, Dtsch. Molkerei-Ztg. (Hildesheim) **49**, 421 (1935).

[35]) H. R. Kruyt und H. Lier, Kolloid-Beih. **28**, 408 (1929).

[36]) G. M. Kraay, Archief Rubbercultuur **21**, 16 (1937).

Die Erklärung der Emulsionbildung.

W. Clayton[37]) erwähnt, daß der Charakter der Milchrahmung, besonders die Funktion der Rahmungsmittel und die Rolle des Milchplasmas noch zu wenig geklärt sind. Er hebt hervor, daß die Hinzugabe von Colostrum, welches proteinreich ist, die Aufrahmung des Milchfettes beschleunigt. Auch soll nach seiner Meinung versucht werden, eine Analogie mit den von Tiebackx[38]) beschriebenen Vorgängen oder mit den von Bungenberg de Jong[39]) entwickelten Ansichten über die Koazervation aufzufinden.

Eine völlige Erklärung des Aufrahmungsvorganges ist jedoch für den Latex in dieser Weise nicht so einfach, weil genaue Angaben über die Art der Komponenten, welche mit dem Rahmungsmittel in Wechselwirkung treten, eben fehlen.

Für die Erklärung der Aufrahmung mittels Kolloiden wäre die einfache Koazervation am ersten auf der Hand liegend. Es sind keine Anweisungen gefunden für eine Ladungsgegenstellung der Komponenten. Der ganze Vorgang spielt sich in einem ammoniakalischen Medium ab, und es werden also wohl alle Komponenten eine negative Ladung tragen. Alsdann wäre die Koazervation als eine reziproke Desolvatation durch Zugabe eines zweiten Kolloids aufzufassen.

Erscheinungen dieser Art finden sich z. B. vor bei der Vermischung von Proteinsolen und Solen polymerer Kohlenhydrate. Die ältesten Beispiele sind schon von Beyerinck[40]) beschrieben worden. Ähnliche Versuche sind angestellt worden von Ostwald und Hertel[41]). Die Konzentrationen der verwendeten Kolloide waren bei ihren Versuchen ziemlich hoch. Es soll jedoch auch schon eine 0,25proz. Agar- und eine 1proz. Gelatinelösung die Erscheinung zeigen.

Wenn man sich beschränkt auf das alkalische Gebiet, also dort wo die Teilchen alle negativer Ladung sind, so fragt man sich mit Ostwald und Hertel, was wohl die Ursache dieser Art Entmischungen sein möchte.

Eine chemische Reaktion kommt nicht in Frage, denn gut definierte Verbindungen von Proteinen mit Kohlenhydraten sind in dieser Art und Weise noch nicht hergestellt worden. Also bleibt als die einzige Erklärung solcher Entmischungsvorgänge gleichsinnig geladener lyophiler Sole eine reziproke Desolvatation übrig.

Da bei vielen Kolloiden die Quellung vom p_H abhängig ist, wird das p_H — obwohl der Ladungssinn der Komponenten derselbe ist — den Vorgang doch beeinflussen.

Nach Duclaux[42]) sind die Schleimstoffe wie Karragheen und Tragant beide imstande, mit Eiweißkörpern Koazervate zu bilden. Über die Bildungs- und Erklärungsweise dieser Produkte spricht er sich aber nicht aus und sagt nur: „Ce sont toujours des systèmes complexes, rebelles aux tentatives d'explication théorique. Une telle explication apparaît comme particulièrement lointaine pour ces mélanges, car les constituants de ces mélanges ne sont eux-même suffisamment connus pour qu'on puisse raisonner sur leurs réactions mutuelles. On ne trouve d'ailleurs dans la littérature du sujet aucune préoccupation de nature chimique, et cette absence est extrêmement regrettable."

In Hinsicht auf diese Sachlage wird auch wohl bei der Latexrahmung mittels stark hydrophiler Kolloide die Wechselwirkung zwischen den Serumbestandteilen des Latex und jener des verwendeten Rahmungsmittels als eine reziproke Desolvatation zu deuten sein.

Zusammenfassung.

In einer kurzen Übersicht werden der Charakter und die Herkunft der wichtigsten Rahmungsmittel angegeben.

Mittels Rahmungsversuchen wird gezeigt, daß für die Temperatur und auch für die Menge des Rahmungsmittels gewisse Bedingungen einzuhalten sind, welche in Zusammenhang stehen mit der Viskosität und der Beständigkeit der im Gemisch verwendeten Schleimstoffe.

Dabei ist zu bemerken, daß auch die Beschaffenheit des Latex eine Rolle spielt.

Weiter ist experimentell gezeigt worden, daß die Beschleunigung der Aufrahmung mittels Kolloide einer Agglomeration der Kautschukteilchen zu größeren Komplexen zu verdanken

[37]) W. Clayton, The Theory of Emulsions, 3. Aufl. (London 1935), 108 und 246.

[38]) F. Tiebackx, Kolloid-Z. **8**, 198, 238 (1911); **9**, 61 (1911); **11**, 102 (1922); Pharm. Weekblad **59**, 574 (1922); **59**, 1014 (1922).

[39]) H. G. Bungenberg de Jong, Rec. trav. chim. Pays-Bas **53**, 163 (1934); La Coacervation I und II (Paris 1936).

[40]) M. W. Beyerinck, Kolloid-Z. **7**, 16 (1910).

[41]) Wo. Ostwald und R. H. Hertel, Kolloid-Z. **47**, 258, 357 (1929); W. Ziegelmayer, Kolloid-Z. **71**, 228 (1935).

[42]) J. Duclaux, Rigidité, Thixotropie, Coacervation (Paris 1934), 31.

ist. Diese Agglomeration ist reversibel, denn nach Verdünnen des Rahmes mit Wasser finden sich wieder freie Teilchen vor.

Die Agglomeration wird dadurch erleichtert, daß ein Teil der Serumstoffe mit dem Rahmungsmittel eine — die Teilchen umhüllende — viskose Masse bildet. Diese Erscheinung konnte mittels eines zu diesem Zwecke hergestellten kautschukarmen Latex näher untersucht werden. Es zeigte sich dabei, daß sich Tröpfchen bildeten, welche gewissermaßen einem Koazervat analog waren. Aus der Milchchemie sind ähnliche Vorgänge bekannt, welche in dieser Weise erklärt werden könnten.

* * *

Der Verfasser möchte an dieser Stelle der Kautschuk-Stiftung danken für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Ergebnisse. Er spricht Herrn Dr. A. van Rossem, Direktor der Research-Abteilung, seinen verbindlichsten Dank aus für den Rat, der ihm bei dieser Untersuchung erteilt wurde, wie auch Frau Dr. A. C. de Leeuw-Sloep für die Anfertigung der Photographien.

Farbe und Fluoreszenz der Farbstoffe im kapillaranalytischen Bilde.

Von Blasius Bugyi. (Eingegangen am 11. April 1938.)

(Mitteilung aus dem Anatomisch-histologisch-embryologischen Institut der kgl. ung. Petrus Pázmány Universität in Budapest. Vorstand: Prof. Dr. Th. Huzella.)

In der Pharmakognosie und chemischen Technologie findet die Untersuchung der Verbindungen im filtrierten ultravioletten Licht eine immer größere praktische Anwendung. Die Forscher führten ihre Untersuchungen nach ihren speziellen Zielen und Experimentierungsmöglichkeiten unter verschiedenen Bedingungen (Aggregatzustand, Temperatur usw.) aus, welche sämtlich zeigten, daß die so gewonnenen Versuchsdaten miteinander nicht ohne weiteres zu vergleichen sind. Diese Tatsache verursachte eine gewissermaßen ablehnende Kritik der Untersuchungen im filtrierten ultravioletten Licht. Es scheint daher notwendig, diese Frage nochmals zu prüfen und, wenn möglich, die physikalisch-chemischen Regelmäßigkeiten dieser Unterschiede genauer zu bestimmen.

Eibner, Wiedemayer und Stois[1]), Wolff und Toeldte[2]) bestimmten das Lumineszenzverhalten der Verbindungen im festen, Lenz[3]) und Reimann[4]) im flüssigen und Rakowic-Pogonzelska[5]) im gasartigen Aggregatzustand. Die Lumineszenz derselben Verbindungen untersuchte Seshan[6]) in allen drei Aggregatzuständen und konnte gewisse Regeln feststellen.

Balavoine[7]), Haitinger[8]) fanden überdies solche Verbindungen, wie z. B. das Auramin, die in keinem der fundamentalen Aggregatzustände Lumineszenz aufwiesen, dagegen in sehr feiner Verteilung stark fluoreszieren. Eibner[9]), Eisenbrand und Siewert[10]), Danckwortt[11]) konnten einen gewissen Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Lumineszenzverhalten feststellen.

Nach den Untersuchungen von Ley und Fischer[12]), Braun[13]) usw. wird die Farbe und die Fluoreszenz bei den gelösten Verbindungen im filtrierten ultravioletten Licht je nach Qualität des Lösungsmittels wesentlich verändert. Kauffmann und Beisswenger[14]) konnten schon im Jahre 1904 den Zusammenhang zwischen Lumineszenzverhalten und der H-Ionen-Konzentration der Lösung bestimmen.

In der Pharmakognosie ist der qualitative Nachweis minimaler Stoffmengen wie z. B. von Verunreinigungen bei homöopathischen Arzneimitteln usw. wichtig, wofür schon im Jahre 1889 Goppelsroeder[15]) die Kapillaranalyse in die Pharmakognosie einführte, welche Methode, mit der Untersuchung der kapillaranalytischen Streifen im filtrierten ultravioletten Licht durch

[1]) Eibner, Wiedemayer und Stois, Farben-Ztg. **31**, 2399 (1926).
[2]) Wolff und Toeldte, Farben-Ztg. **31**, 2503 (1926).
[3]) Lenz, Z. analyt. Chem. **54**, 27 (1915).
[4]) Reimann, Ann. Physik **4**, 80 u. 43 (1926).
[5]) Rakowic-Pogonzelska, Bull. Intern. Pol. **1926**, A. 243.
[6]) Seshan, Trans. Faraday Soc. **32**, 689 (1936).
[7]) Balavoine, Arch. Sci. phys. nat. **5**, 12 (1930).
[8]) Haitinger, Mikrochemie **11**, 435 (1932).
[9]) Eibner, Chemiker-Ztg. **55**, 593 u. 614 (1931).
[10]) Eisenbrand und Siewert, Arch. Pharm., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**, 428 (1934).
[11]) Danckwortt, Lumineszenzanalyse, 3. Aufl. (Leipzig 1934).
[12]) Ley und Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 327 (1913).
[13]) Braun, J. chim. Physique **33**, 559 (1936).
[14]) Kauffmann und Beisswenger, Z. physik. Chem. **50**, 350 (1904).
[15]) Goppelsroeder, Über Kapillaranalyse (Wien 1889).

Danckwortt und Pfau[16]) ergänzt, bei den pharmakognostischen Untersuchungen sich gut bewährte, wie die große Zahl der diesbezüglichen pharmakognostischen Veröffentlichungen zeigt. Gerngross, Bán und Sándor[17]) stellten fest, daß die Bedingungen für die Lumineszenz in Lösung und im kapillaren Streifen nicht identisch sind; sie sondern somit mit Recht die sogenannte Flüssigkeits- und Faserfluoreszenz scharf voneinander ab.

Auerbach[18]) berichtete darüber, daß die Farbe des Farbstoffes an der Faser und der Lösung, im Tageslichte beobachtet, verschieden ist. Lehner[19]) nimmt an, daß die Farbstoffe ihre Grundfarbe in Chloroformlösung besitzen sollen, in anderen Lösungsmitteln wird durch Veränderung des Grundzustandes auch die Farbe verändert. Die viel untersuchte histologische, metachromatische Färbung wäre nach seiner Auffassung eine durch spezielle Faseradsorption verursachte Farbenänderung im Sinne der Versuchsdaten von Auerbach. Auf Aufforderung des Herrn Prof. Huzella untersuchte ich, ob die Farbenänderungen sowohl im Tageslicht, als auch im ultravioletten Lichte bei der Faseradsorption gewissen physikalisch-chemischen Regeln folgen, um nachzuprüfen, ob tatsächlich eine Metachromasie so entstehen könne.

Bei ihren Untersuchungen verglichen Seshan usw. die Fluoreszenz der verschiedenen Aggregatzustände. Wir besitzen aber außer den spärlichen Versuchsdaten der Gerngross'schen Schule keine Daten darüber, worin dieser Farben- und Fluoreszenzunterschied der Verbindungen an der Faser und in Lösungsmitteln besteht, trotz der großen praktischen Wichtigkeit der Frage von pharmakognostischer und chemisch-technologischer Seite. Da auch die Untersuchungen über die Farbenänderungen im adsorbierten Zustand im Tageslichte noch recht spärlich sind, scheint es wichtig, auch auf diese Frage näher einzugehen.

Experimentelle Methodik.

Ich untersuchte die Farbe und das Lumineszenzverhalten von ungefähr vierzig, chemisch gut definierten histologischen Farbstoffen, fast sämtlich Grübler'sche Präparate von reinster Qualität. Die Reinheit dieser Farbstoffe wurde immer nachgeprüft.

Die Untersuchungen wurden in festem Zustand, in destillierter wässeriger, Ringer'scher, saurer, alkalischer und alkoholischer Lösung, weiterhin an den kapillaranalytischen Streifen derselben Lösungen ausgeführt. Die Konzentration der Farbstofflösungen war, wenn möglich, 1 Proz. Im Falle, daß der Farbstoff nur schlechter löslich war, arbeitete ich mit kalt gesättigten Lösungen. Da die Dispersität nach Hanut und Fautrez[20]), weiterhin von Cordier und Gerard[21]) zwischen ziemlich großen Konzentrationsgrenzen unverändert war, können wir unser Verfahren als berechtigt ansehen.

Die Untersuchungen von Klein und Linser[22]), Ewles[23]), Petrikalin[24]) ergaben, daß es Stoffe gibt, welche als trockenes Pulver ganz anders fluoreszieren als im nassen Zustand. Ich sorgte dafür, daß die zu untersuchende Verbindung ganz trocken war.

Haitinger und Reich[25]), weiterhin Robl[26]) stellten fest, daß die Porzellanunterlage bei Untersuchung der festen Stoffe eine spezielle Eigenfluoreszenz zeigt, Danckwortt[27]) schlägt darum vor, als Unterlage mattes schwarzes Papier zu verwenden. Da die Hornlöffel im filtrierten ultravioletten Licht ebenfalls farblos sind, benutzte ich als Unterlage Hornlöffel, welches Verfahren subjektiv viel bequemer war.

Stark und Steubing[28]), ferner Wasicky[29]) fanden bei ihren Untersuchungen bei den im Handel befindlichen Lösungsmitteln eine störend wirkende Eigenfluoreszenz. Bei unseren Untersuchungen (Alkohol und Wasser) waren ähnliche störende Wirkungen nie zu beobachten.

Die Forscher sind nicht darüber einig, in welcher Weise die Untersuchung der Lösungen im filtrierten ultravioletten Licht durchzuführen ist. Croner[30]) wendete eine flache Petri-Schale an und beobachtet nur die Oberfläche der Lösung. Es ist viel richtiger, die Lösung im ganzen zu untersuchen. Da im auffallenden Lichte die

[16]) Danckwortt und Pfau, Arch. Pharmazie **265**, 68 (1927).
[17]) Gerngross, Bán und Sándor, Collegium **1925**, 565; **1926**, 1; Z. angew. Chem. **39**, 694 u. 1028 (1926).
[18]) Auerbach, Kolloid-Z. **31**, 37 (1922).
[19]) Lehner, Erg. Anat. **25**, 67 (1924).
[20]) Hanut und Fautrez, Protoplasma **23**, 93 (1935).
[21]) Gerard und Cordier, Biol. Reviews **9** (1933); Z. Zellforschg **21** (1934).
[22]) Klein und Linser, Österr. bot. Z. **79**, 125 (1930).
[23]) Ewles, Nature **125**, 706 (1930).
[24]) Petrikalin, Z. Physik **42**, 435 (1927).
[25]) Haitinger und Reich, Z. angew. Chem. **41**, 992 (1928).
[26]) Robl, Z. angew. Chem. **39**, 608 (1926).
[27]) Danckwortt, Lumineszenzanalyse, 1. Aufl. (Leipzig 1929).
[28]) Stark und Steubing, Physik. Z. **9**, 661 (1908).
[29]) Wasicky, Pharm. Mh. **10**, 17 (1929).
[30]) Croner, Z. angew. Chem. **39**, 1032 (1926).

Unterschiede schlechter wahrnehmbar waren, beobachtete ich die Lösung im durchfallenden Lichte. Im Tageslichte war nie ein Unterschied zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Flüssigkeitsinnerem wahrnehmbar. Im filtrierten ultravioletten Licht war bei einigen der untersuchten Fälle das Innere der Lösung rosa, die Oberfläche mattgrün. Es ist hier noch zu erwähnen, daß der Unterschied zwischen Oberfläche—Flüssigkeitsinneres nicht immer so einfach ist, nämlich bei der Untersuchung der Fluoreszenz der antianämisch wirkenden Leberpräparate beim Procythol (Chinoin-Fabrik) war die Lösung von zu großer optischer Dichte und nur die Oberfläche zeigte eine gelblich-grüne schwache Fluoreszenz. Nach Befreiung dieses Präparates von den die optische Dichte verursachenden Stoffen ist die grüne Fluoreszenz in der ganzen Lösung mit großer Intensität zu beobachten.

Eisenbrand[31]), Haitinger, Jörg und Reich[32]) fanden bei vielen Gläsern spezielle Eigenfluoreszenz. Zu meinen Untersuchungen benutzte ich nur alte, nicht fluoreszierende Jenaer Glasgeräte.

Die Kapillaranalyse wurde genau nach den Angaben von Platz[33]) durchgeführt mit den notwendig erscheinenden unwesentlichen Modifikationen, welche die große Zahl der Untersuchungen eben nötig machte. Die ausführliche Methode wurde in einem früheren, mit Kiszely[34]) gemeinsam veröffentlichten Aufsatz in Einzelheiten angegeben.

Bei meinen Untersuchungen verwendete ich die Haitinger-Reichert'sche Analysatorlampe von neuester Ausstattung mit dazu geeigneten Filtern. Wegen Beschreibung und Gebrauch der Apparatur sei auf die diesbezüglichen Aufsätze von Haitinger verwiesen. Da nach den Untersuchungen von Haitinger und Reich[36]), Ivekovič[35]) usw. nur im senkrecht einfallenden ultravioletten Licht die Bestimmungen richtig sind, untersuchte ich die kapillaren Streifen immer senkrecht zum Strahlenbündel der Analysatorlampe. Die von mir angewendete Einteilung des kapillaranalytischen Bildes ist mit der von Platz[33]) und Neugebauer[37]) beschriebenen praktisch identisch.

Guyot[38]) stellte schon fest, daß die subjektive Bestimmung der Farbe einen bedeutenden Fehler bei der Auswertung der experimentellen Daten verursacht. Nach den Literaturangaben sind an von Kristallen adsorbierten Molekülen [de Boer und Custers[39])], weiterhin an von Zeolithen aufgenommenen Gasen [Rabinowitsch[40])] die Spektrumausmessungen im Tageslichte nur mit nicht unbedeutenden Fehlern möglich. Bei kapillaren Streifen sind auch im Tageslichte ähnliche spektrophotometrische Messungen methodologisch zur Zeit noch nicht genügend genau durchführbar. Im filtrierten ultravioletten Licht sind die Verhältnisse noch schwieriger. So waren wir gezwungen, die fehlerhaftere subjektive Farbeablesungsmethode auch weiterhin zu benutzen. Nebenbei sei noch erwähnt, daß bei der Kapillaranalyse in der Praxis meines Wissens nach spektrophotometrische Ablesungen fast nie angewendet werden.

Versuchsdaten:

Bei den festen Stoffen ist die Farbe im filtrierten ultravioletten Licht gegenüber der Farbe im Tageslicht meistens nach der längeren Wellenlänge hin verschoben. Die festen und gelösten Farbstoffe zeigen einen gut wahrnehmbaren Farbenunterschied sowohl im Tages-, als auch im filtrierten ultravioletten Licht (siehe Tabelle I). Die quantitative Feststellung dieses Farbenunterschiedes ist nicht ohne Schwierigkeit durchzuführen. Hantzsch[41]) kann aus methodischen Gründen die Lichtabsorption der Kristalle nicht bestimmen. Die neueren Untersuchungen gehen zwei verschiedene Wege: 1. durch Bestimmung der Reflexionsspektren die Lichtabsorption der Kristalle festzustellen, wobei aber eine auch weiterhin nicht gelöste Frage verbleibt, ob die reflektierte und die durchgelassene Lichtabsorption identisch seien; 2. so dünne Scheiben der Kristalle zu polieren, daß sie durchsichtig sind. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind trotz der schönen Resultate noch immer gewissermaßen als Versuche zu betrachten.

Eine allgemeine Regelmäßigkeit der Farbenänderung ist trotz der vielfach durchgeführten Untersuchungen noch nicht möglich. Die in Alkohol gelösten Farbstoffe zeigen gewisse Far-

[31]) Eisenbrand, Pharm. Ztg. **74**, 263 (1929).
[32]) Haitinger, Jörg und Reich, Z. angew. Chem. **41**, 815 (1928).
[33]) Platz, Über Kapillaranalyse (Leipzig 1922).
[34]) Kiszely und Bugyi, Z. wiss. Mikr. (im Druck).
[35]) Ivekovič, Z. Hyg. **112**, 54 (1931).
[36]) Haitinger und Reich, Chem. Fabr. **2**, 379 (1929).
[37]) Neugebauer, Die Kapillar-Lumineszenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium (Leipzig 1933).
[38]) Guyot, Ann. d. Falsifications **1931**, Nr. 269.
[39]) de Boer und Custers, Z. physik. Chem., Abt. B **21**, 208 (1933).
[40]) Rabinowitsch, Z. physik. Chem., Abt. B **16**, 43 (1932).
[41]) Hantzsch, Z. physik. Chem. **72**, 362 (1910).

benänderungen, welche aber sowohl nach den längeren, als auch nach den kürzeren Wellenlängen hin bestehen können. Im Tageslicht sind die Farbenänderungen zumeist von hypsochromer Richtung, im filtrierten ultravioletten Licht dagegen erfolgt die Farbenänderung im bathochromen Sinne. Die Farben soll man in folgender Reihe schreiben: gelb-orange-rot, violett-blaugrün; wenn man von links nach rechts geht, spricht man von einer bathochromen Farbenänderung, geht man von rechts nach links von einer hypsochromen Farbenänderung, zitiert nach Lison[42]). Ähnliche Befunde bei den natürlichen Polyenfarbstoffen stammen von Hausser, R. Kuhn und E. Kuhn[43]). Die Farbenänderungen sind von sehr individuellem Charakter bei den Farbstoffen. Ich möchte hier als typisches Beispiel das Fuchsin erwähnen. Dieser Farbstoff zeigt im kristallinischen Zustand eine grüne Farbe, welche in alkoholischer Lösung rosa erscheint. Im filtrierten ultravioletten Licht ist der Kristall rot und in alkoholischer Lösung rötlichviolett. Beim Safranin ist gerade das Gegenteil zu beobachten. Im kristallinischen Zustand zeigt es eine dunkelbraune Farbe, in alkoholischer Lösung erscheint es im Tageslicht rötlichviolett, im filtrierten ultravioletten Licht wird die bläulichviolette Farbe des Kristalls in rosa verwandelt.

Bei wässerigen Lösungen der Farbstoffe ist eine Farbenänderung im Sinne der alkoholischen Lösung festzustellen; die Verschiebung ist aber meist besser betont, als es in alkoholischer Lösung zu beobachten war. Die einzelnen Daten sind in Tabelle I zusammengestellt. Ich möchte hier noch erwähnen, daß, da wir auch Reinheitsprüfungen und Identifizierungsproben der Farbstoffe ausführten, wir neben verschiedenen chemischen Verbindungen auch solche zu unseren Untersuchungen verwendeten, die von derselben chemischen Struktur waren und nur unter verschiedenen Namen im Handel vorkommen. So möchte ich erwähnen: das Trypanblau ad usum veterinarium Bayer und das Trypanblau Grübler, das Alizarinrot und das alizarinsulfosäurige Natrium usw. Da diese Farbstoffe immer die entsprechenden Resultate lieferten, wurden sie in den Tabellen nicht unnötigerweise aufgeführt.

Die Farbe der alkoholischen und die der wässerigen Lösungen ist, im Tageslichte beobachtet, meistens fast gleich. Im filtrierten ultravioletten Lichte untersucht, sind aber gewisse Veränderungen festzustellen. Die Farbenänderung ist meist von bathochromer Richtung, entsprechend der experimentellen Regel von Kehrmann, Goldstein und Brunner[44]). Die Forscher stellten fest, daß im Lösungsmittel mit kleinerer Molekularrefraktion die Farbe im filtrierten ultravioletten Licht nach der größeren Wellenlänge hin verschoben wird. Es ist immerhin zu erwähnen, daß Frl. Margulies[45]) die Richtigkeit der vorerwähnten Regelmäßigkeit in gewissen Fällen leugnet.

Die Variation der H-Ionen-Konzentration verursacht die Farbenänderung der Farbstoffe sowohl im Tages-, als auch im filtrierten ultravioletten Licht. Da die Veränderungen im Tageslicht meistens gut bekannt sind, sollte ich sie wegen Platzersparnis hier nicht nochmals angeben. Die Farbenunterschiede im filtrierten ultravioletten Licht sind in Tabelle II zusammengestellt. Die p_H-Veränderung verursacht in wässeriger Lösung manchmal keine Farbenänderung, während in alkoholischer Lösung bedeutende Unterschiede feststellbar sind. Als typisches Beispiel sei hier das Pyrrholblau erwähnt, welches in wässeriger Lösung im filtrierten ultravioletten Lichte immer eine trübe grüne Farbe zeigt, dagegen in Alkohol gelöst in hellblauer Farbe fluoresziert, bei Alkalizugabe verschwindet die Lumineszenz, die Lösung nimmt eine hellrosa Farbe an und die Oberfläche derselben wird mattgrün. Beim Dahlia ist das Gegenteil zu beobachten. In alkoholischer Lösung ist eine rosa Farbe zu sehen, welche mit der p_H-Veränderung nicht verändert wird. In wässeriger Lösung ist dagegen eine hellviolette Farbe zu sehen, welche bei Säurezugabe gelblichgrün, bei Zugabe von Alkali rot wird.

Die Farbenänderung der Farbstoffe im filtrierten ultravioletten Lichte mit der p_H-Verschiebung ist bereits eine altbekannte, in ihrer primitivsten Form schon von Kauffmann und Beisswänger im Jahre 1904 festgestellte Tatsache. Auf Grund dieser Erkenntnisse wendeten Mellit und Bischoff[46]), weiterhin Eisenbrand[47]) bei azidimetrischer und alkalimetrischer Titration der farbigen Lösungen die Fluoreszenzindikatoren an. In der neuesten Zeit hat man schon bei einer Reihe von Verbindungen die Fluoreszenzindikatoren-Eigenschaften bestimmt, trotzdem stellt noch immerhin als eine wichtige ana-

[42]) Lison, Arch. de Biol. **46**, 599 (1935).
[43]) Hausser, R. Kuhn und E. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 417 (1935).
[44]) Kehrmann, Goldstein und Brunner, Helv. chim. Acta **9**, 222 (1926).
[45]) Margulies, Acta physica polon. **3**, 373 (1934).
[46]) Mellit und Bischoff, C. R. Acad. Sci. **182**, 1616 (1926).
[47]) Eisenbrand, Pharm. Ztg. **74**, 249 (1929).

Tabelle I.

Name des Farbstoffes	Bel.	Farbe im festen Zustand	Farbe der alkohol. Lösung	Farbe der wässerigen Lösung
Alizarinsulfos. Na.	T.	Gelb	Gelb	Rötlichviolett
	Uv.	Rot	Gelb fluor.	Rötlichviolett
Anilinblau	T.	Dunkelblau	Blau	Blau
	Uv.	Dunkelblau	Hellblau	Bläulichrot
Azoblau	T.	Dunkelgrau	Bordeaux	Blauviolett
	Uv.	Violett	Rosa fluor.	Blauviolett
Azokarmin	T.	Ziegelrot	Rot	Rot
	Uv.	Purpurrot	Orange fluor.	Rot
Bismarckbraun	T.	Braun	Rötlichbraun	Braun
	Uv.	Rötlichviolett	Gelblichgrün	Violett
Brillantgrün	T.	Bläulichgrün	Grün	Grün
	Uv.	Schwarzviolett	Grün fluor.	Violett
Brillantkresylblau	T.	Schwarz	Blauviolett	Blauviolett
	Uv.	Dunkelblau	Gelblichgrün	Rötlichviolett
Brillantschwarz	T.	Dunkelgrau	Schwarz	Violett
	Uv.	Blauviolett	Hellviolett	Grünlich violett
Dahlia	T.	Grünlichgrau	Hellviolett	Violett
	Uv.	Purpurrot	Oben grün, unten rosa	Oben grün, unten rosa
Eosin	T.	Gelblichrot	Gelblichgrün fluor.	Gelblichgrün fluor.
	Uv.	Rot	Gelblichgrün fluor.	Gelblichgrün fluor.
Erythrosin	T.	Ziegelrot	Gelblichgrün fluor.	Rot
	Uv.	Purpurrot	Gelblichgrün fluor.	Gelblichgrün fluor.
Fuchselin	T.	Schwarz	Rot	Hellviolett
	Uv.	Violett	Grün fluor.	Hellviolett
Fuchsin	T.	Grün	Rosa	Rötlichviolett
	Uv.	Purpurrot	Rot	Rötlichviolett
Indigokarmin	T.	Blau	Blau	Blau
	Uv.	Violett	Trübig grün	Oben grün, unten rosa
Janusgrün	T.	Dunkelblau	Blau	Blau
	Uv.	Blauviolett	Dunkelblau	Dunkelblau
Karmin	T.	Rot	Rot	Rot
	Uv.	Purpurrot	Rosa	Rosa
Karminsäure	T.	Rot	Rosa	Rosa
	Uv.	Purpurrot	Gelblichgrün fluor.	Rosa-gelblichgrün fluor.
Kresofuchsin	T.	Schwarzbraun	Braun	Hellbraun
	Uv.	Purpurrot	Oben grün, unten rosa	Oben grün, unten rosa
Kresylviolett	T.	Bräunlichgrau	Rötlichviolett	Hellviolett
	Uv.	Blau	Rot fluor.	Rötlichviolett
Kristallviolett	T.	Grün	Violett	Violett
	Uv.	Rötlichviolett	Blauviolett	Violett
Lichtgrün	T.	Dunkelgrün	Grün	Grün
	Uv.	Violett	Grün fluor.	Rötlichviolett
Lyoner Blau	T.	Blau	Blauviolett	Blau
	Uv.	Purpurrot	Hellblau	Rötlichgrün
Malachitgrün	T.	Dunkelblau	Grünlichblau	Blau
	Uv.	Blauviolett	Rot	Rot
Methanilgelb	T.	Gelb	Gelb	Gelb
	Uv.	Purpurrot	Orange	Rötlichviolett
Methylenblau	T.	Schwarz	Dunkelblau	Dunkelblau
	Uv.	Blau	Ziegelrot	Violett
Methylgrün	T.	Grün	Grün	Bläulichgrün
	Uv.	Dunkelblau	Rötlichviolett	Rötlichviolett
Methylviolett	T.	Grün	Violett	Violett
	Uv.	Rot	Rosa	Rötlichblau
Neutralrot	T.	Schwarz	Rosa	Rot
	Uv.	Schwarz	Rosa	Rot
Nilblausulfat	T.	Grau	Grünlichblau	Blauviolett
	Uv.	Blauviolett	Rot	Grün
Orange G.	T.	Gelb	Gelb	Gelb
	Uv.	Gelb	Gelb, mit schwacher rot	Gelb
Orcein D.	T.	Schwarz	Rötlichviolett [fluor.]	Rötlichviolett
	Uv.	Dunkelblau	Gelblichgrün	Gelblichgrün
Pyrrholblau	T.	Gräulichblau	Hellblau	Dunkelblau
	Uv.	Dunkelblau	Hellblau fluor.	Grünlichblau

Tabelle I (Fortsetzung).

Name des Farbstoffes	Bel.	Farbe im festen Zustande	Farbe der alkohol. Lösung	Farbe der wässerigen Lösung
Rosanilin	T.	Rötlichviolett	Rötlichviolett	Rot
	Uv.	Purpurrot	Gelb fluor.	Hellviolett
Safranin	T.	Dunkelbraun	Rötlichviolett	Rötlichviolett
	Uv.	Blauviolett	Rosa	Violett
Säurefuchsin	T.	Grau	Rosa	Rosa
	Uv.	Violett	Rosa	Rosa
Thionin	T.	Grau	Blauviolett	Blau
	Uv.	Dunkelblau	Rosa	Rosa
Toluydinblau	T.	Schwarz	Hellblau	Blauviolett
	Uv.	Purpurrot	Violett	Blauviolett
Trypanblau	T.	Blauschwarz	Dunkelblau	Dunkelblau
	Uv.	Blau	Trübig grün	Mattgrün

Anmerkungen: Bel. = Beleuchtung mit Tageslicht (T.) und mit ultraviolettem Lichte (Uv.).

Tabelle II.

Name d. Farbstoffs	Lös.	Gelöst	Säure	Lauge
Alizarinsulfos. Na.	Alk.	Gelb fluor.	Gelb fluor.	Rot
	Was.	Rötlichgelb	Gelb	Rot schwach fluor.
Anilinblau	Alk.	Hellblau	Rotviolett	Rot
	Was.	Bläulichrot	Bläulichrot	Rot
Brillantgrün	Alk.	Grün fluor.	Grün fluor.	Rot
	Was.	Violett	Violett	Violett
Brillantkresylblau	Alk.	Gelbgrün	Grün	Rot
	Was.	Rötlichviolett	Rötlichviolett	Rötlichviolett
Brillantschwarz	Alk.	Hellviolett	Grünviolett	Grün
	Was.	Grün	Grün	Grün
Dahlia	Alk.	Rosa	Rosa	Rosa
	Was.	Violett	Gelbgrün	Rot
Eosin	Alk.	Gelbgrün fluor.	Rot	Gelbgrün fluor.
	Was.	Gelbgrün fluor.	Rot	Gelbgrün fluor.
Erythrosin	Alk.	Gelbgrün fluor.	Rot	Gelbgrün fluor.
	Was.	Gelbgrün fluor.	Rot	Gelbgrün fluor.
Fuchselin	Alk.	Grün fluor.	Grün fluor.	Grasgrün
	Was.	Violett	Violett	Grasgrün
Indigokarmin	Alk.	Trüb grün	Rotgrün	Grün fluor.
	Was.	Rötlichgrün	Rötlichgrün	Grün fluor.
Karminsäure	Alk.	Gelbgrün fluor.	Gelbgrün fluor.	Rot
	Was.	Gelbgrün fluor.	Gelbgrün fluor.	Rot
Kresylviolett	Alk.	Rosa fluor.	Rosa fluor.	Gelblichrot
	Was.	Rot	Gelblichrot	Gelblichrot
Lichtgrün	Alk.	Grün fluor., violett	Grün fluor. violett	Violett ohne fluor.
	Was.	Rötlichviolett	Rötlichviolett	Rötlichviolett
Lyoner Blau	Alk.	Blau	Grün	Rot
	Was.	Grünrot	Violett	Rötlichviolett
Neutralrot	Alk.	Rot	Rot	Orange
	Was.	Rotviolett	Rotviolett	Orange
Nilblausulfat	Alk.	Rot	Grün	Rot
	Was.	Grün	Grün	Rot
Orange G.	Alk.	Gelb	Gelb	Rot
	Was.	Gelb	Gelb	Rot
Orcein D.	Alk.	Gelbgrün	Gelbgrün	Grün
	Was.	Gelbgrün	Gelbgrün	Grün
Pyrrholblau	Alk.	Blau fluor.	Blau fluor.	Rosa
	Was.	Grünblau	Grünblau	Grünblau
Rosanilin	Alk.	Gelb fluor.	Hellgelb fluor.	Gelb
	Was.	Violett	Gelb fluor.	Rosa
Thionin	Alk.	Rosa	Rosa	Rötlichviolett
	Was.	Rosa	Rosa	Rosa

Anmerkung: Lös. = Lösungsmittel des Farbstoffes.

lytische Aufgabe Kolthoff[48]) in seiner wertvollen methodischen Arbeit die Auffindung weiterer Fluoreszenzindikatoren.

Betrachtet man die Frage von praktischer Seite, so ist das Kriterium aller Indikatoren die scharfe Farben- bzw. Fluoreszenzveränderung am Umschlagspunkt. Das Pyrrholblau kann als Fluoreszenzindikator nicht angewendet werden, da es z. B. eine zu langsame und unsichere Farbänderung mit der p_H-Verschiebung zeigt. Die von mir untersuchten Farbstoffe zeigten in einigen Fällen einen zögernden, schwach bemerkbaren Übergang, bei anderen Farbstoffen war eine scharfe sprunghafte Änderung festzustellen. Neben hier nicht näher zu beschreibenden Eigenschaften können nur diejenigen Farbstoffe als Fluoreszenzindikatoren eine praktische Anwendung finden, deren Farben- bzw. Lumineszenzveränderung sprunghaft ist. Von den von mir untersuchten Farbstoffen wurden meines Wissens nach die Fluoreszenzindikatoren-Eigenschaften beim Eosin und Erythrosin von Bravo[49]) und Colombier[50]) und beim alizarinsulfosäurigen Natrium, Neutralrot und Karminsäure von Sik[51]) bestimmt. Diese Befunde kann ich von meiner Seite aus ebenfalls bestätigen. Beim Titrieren starker Laugen und Säuren miteinander gaben in wässeriger Lösung einen scharfen Umschlagspunkt außer dem schon erwähnten Dahlia noch das Orange G., Anilinblau, Indigokarmin, Nilblausulfat und in alkoholischer Lösung Brillantgrün, Brillantkresylblau und Fuchselin. Die Untersuchungen über Anwendbarkeit dieser Stoffe als Fluoreszenzindikatoren sind noch im Gange.

Bei der Kapillaranalyse der Farbstoffe sind bedeutende Farbenänderungen gegenüber den Lösungen sowohl im Tages-, als auch im filtrierten ultravioletten Licht festzustellen. Die Daten sind in Tabelle III zusammengestellt. Im allgemeinen kann festgestellt werden, daß die Farbenänderung in der Verschiebung der Farbe nach kürzeren Wellenlängen hin besteht. Diese Erscheinung ist im filtrierten ultravioletten Lichte besonders gut zu beobachten, beim Tageslichte sind die Unterschiede weniger betont, aber noch immer gut feststellbar. Diese Erscheinung im kapillaren Streifen ist von Allgemeingültigkeit anzusehen, sowohl bei wässeriger, alkoholischer, wie bei azidotischer, alkalotischer und Ringer'scher Lösung.

Die Kapillaranalyse trennt die verschiedenen Komponenten der kapillarisierten Verbindungen voneinander, welche Tatsache eben den praktischen Nutzen der Kapillaranalyse im pharmazeutischen Laboratorium ergab. Da die Farbstoffe in sehr vielen Fällen Verunreinigungen enthalten, treten diese verunreinigenden Verbindungen bei der Kapillaranalyse stark hervor, weshalb die Kapillaranalyse eben für die Reinheitsprüfung der Farbstoffe anwendbar ist. Das Verhalten der Farbstoffe im kapillaranalytischen Bilde ist von mehreren Faktoren abhängig, so von der Dispersität, dem chemischen Charakter, dem Salzgehalt der Lösung usw. Es ist hier zu erwähnen, daß die azidotischen Lösungen im kapillaren Streifen am stärksten, die alkoholischen Lösungen dagegen am schwächsten steigen. Die Trennung der einzelnen Komponente war bei Anwendung der salzhaltigen Ringer'schen Lösungen in besonderem Maße zu beobachten. In alkalotischer Lösung fiel auf die oft auftretende Aussalzung. Die alkoholische Lösung zeigte die typischen Eigenschaften des kapillaren Bildes, die schon von Neugebauer angegeben wurden, so z. B. die Aufhellung des Bildes an der Stelle, wo der Streifen aus dem Glase in die freie Luft heraustritt, das Auftreten der miteinander wechselnden Zonen, wie es beim Bismarckbraun besonders beobachtet werden konnte.

Es war festzustellen, daß in kristallinischem Zustand keine der untersuchten Farbstoffe Lumineszenz zeigten. In alkoholischen und gewissermaßen auch in wässerigen Lösungen war häufig Lumineszenz zu beobachten. Bei sauren alkoholischen Lösungen war die Lumineszenz im allgemeinen am stärksten und verschwand bei Zugabe der Alkalien. Dieser Befund kann aber nicht als allgemeingültig betrachtet werden, denn eben der typischste Fluoreszenzindikator, das Eosin, ist in stark saurem Milieu rot, ohne Lumineszenzerscheinung zu offenbaren. Bei Alkalizugabe fluoresziert es gelblichgrün.

Im kapillaren Streifen sind die Lumineszenzeigenschaften bei den von uns untersuchten Farbstoffen nur sehr selten zu beobachten. Bei einigen Farbstoffen, so z. B. bei Orange G., tritt die Fluoreszenz sehr stark in einigen mm-igen Streifchen auf. Das Orange G. fluoresziert auch in Lösung, aber die da gezeigte Fluoreszenz ist nur sehr schwach gegenüber der am kapillaren Streifen gefundenen Lumineszenz. Dieser Befund ist vielleicht auf irgendeine stark fluoreszierende Verunreinigung, die sich im oberen Teile des kapillaren Bildes in Zonen ansammelt, oder auf irgendein Tautomer des Farbstoffes oder etwas Ähnliches, welches sich an dieser Stelle einkonzentriert und die starke bandenartige Fluoreszenz verursacht, zurückzuführen.

[48]) Kolthoff, Säuren—Basen Indikatoren (Berlin 1932).
[49]) Bravo, Ind. Chimica **48**, 8 (1929).
[50]) Colombier, Chem. Zbl. **1931** I, 3486.
[51]) Sik, Inaug.-Diss. (Budapest 1937).

Tabelle III.

Name des Farbstoffes	Bel.	Farbe am kapillaren Streifen		
		Alkohol	Wasser	Ringer-Lösung
Alizarinsulfos. Na.	T.	Gelb	Orange	Gelblichbraun
	Uv.	Gelblichviolett	Rötlichviolett	Rötlichviolett
Anilinblau	T.	Blau	Blau	Grünlichblau
	Uv.	Blau	Blau	Grünlichblau
Azoblau	T.	Blauviolett	Violett	Rötlichviolett
	Uv.	Rötlichblau	Blauviolett	Rötlichviolett
Azokarmin	T.	Bräunlichrot	Rot	Rot
	Uv.	Ziegelrot	Rot	Rot
Bismarckbraun	T.	Braun	Braun	Braun
	Uv.	Orange	Purpurrot	Violett
Brillantkresylblau	T.	Violett	Violett	Violett
	Uv.	Blauschwarz	Schwarzviolett	Schwarzviolett
Brillantschwarz	T.	Violett	Violett	Bräunlichviolett
	Uv.	Violett	Hellviolett	Bordeauxviolett
Dahlia	T.	Violett	Violett	Violett
	Uv.	Rosa	Rötlichviolett	Rötlichviolett
Eosin	T.	Rot	Bräunlichrot	Rot
	Uv.	Orange fluot.	Rot	Violettorange
Erythrosin	T.	Rot	Rot	Bräunlichrot
	Uv.	Orange	Orange	Ziegelrot
Fuchselin	T.	Rot	Bräunlichrot	Bräunlichviolett
	Uv.	Grünlichrot	Rot	Rötlichviolett
Fuchsin	T.	Rosa	Rot	Violett
	Uv.	Rot	Violett	Rötlichviolett
Indigokarmin	T.	Blau	Blauviolett	Bläulichgelb
	Uv.	Grünlichblau	Violett	Blauviolett
Janusgrün	T.	Blau	Blau	Grünlichblau
	Uv.	Grünlichviolett	Violett	Farblos
Karmin	T.	Bräunlichrot	Rot	Bräunlichrot
	Uv.	Rötlichviolett	Farblos	Grünlichviolett
Karminsäure	T.	Rötlichviolett	Bräunlichrot	Bräunlichrot
	Uv.	Ziegelrot	Rot	Rötlichviolett
Kresofuchsin	T.	Bräunlichviolett	Violett	Violett
	Uv.	Rötlichviolett	Violett	Rötlichviolett
Kristallviolett	T.	Blauviolett	Blauviolett	Rötlichviolett
	Uv.	Dunkelrot	Bordeaux	Blauviolett
Kresylviolett	T.	Rötlichviolett	Blauviolett	Bräunlichviolett
	Uv.	Rot fluor.	Rötlichviolett	Blauviolett
Lichtgrün	T.	Grün	Grün	Grün
	Uv.	Hellviolett	Hellviolett	Violett
Lyoner Blau	T.	Blau	Blau	Blau
	Uv.	Bläulichgrün	Bläulichgrün	Bläulichgrün
Malachitgrün	T.	Grünlichviolett	Grün	Grünlichviolett
	Uv.	Rötlichviolett	Rötlichgrün	Rötlichviolett
Methylenblau	T.	Blau	Blauviolett	Blau
	Uv.	Rötlichviolett	Farblos	Farblos
Neutralrot	T.	Rosa	Rosa	Gelblichviolett
	Uv.	Rosa	Dunkel Purpurrot	Rötlichviolett
Nilblausulfat	T.	Blau	Blau	Bräunlichblau
	Uv.	Violett	Violett	Grünlichbraun
Orange	T.	Grünlichgelb	Grünlichorange	Orange
	Uv.	Rot fluor.	Rot fluor.	Rot fluor.
Pyrrholblau	T.	Grünlichblau	Dunkelblau	Blau
	Uv.	Blau	Violett	Blauviolett
Rosanilin	T.	Bordeaux	Violett	Violett
	Uv.	Rötlichviolett	Rötlichviolett	Farblos
Thionin	T.	Blau	Blau	Blau
	Uv.	Rötlichblau	Rötlichblau	Rötlichblau
Toluydinblau	T.	Blau	Blauviolett	Blauviolett
	Uv.	Violett	Blauviolett	Blauviolett
Trypanblau	T.	Dunkelblau	Dunkelblau	Dunkelblau
	Uv.	Grün	Bläulichgrün	Grünlichblau

An der oberen Grenze des kapillaren Bildes findet sich bei der Mehrzahl der Fälle ein schmales, ein mm-iges, hellblau fluoreszierendes, manchmal auch phosphoreszierendes Streifchen, welches nach Henrici[52]) von dem Eisengehalt des Filtrierpapiers stammt. Es ist ein unerwarteter Befund, daß in einigen Fällen bei Ringer'schen Lösungen diese hell leuchtende Zone nicht zu finden ist, so z. B. beim Anilinblau, Kristallviolett usw. In einigen Fällen ist in Ringer'scher Lösung auch das Gegenteil dieser Erscheinung zu beobachten, nämlich, daß die bei anderen Lösungsmitteln beobachtete schmale leuchtende Zone sich verbreitert und in ihrer Lumineszenz wesentlich verstärkt wird, so z. B. beim Rosanilin, Kresofuchsin, Erythrosin, Säurefuchsin usw.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Lumineszenz in alkoholischer Lösung bei den von uns untersuchten Farbstoffen immer die stärkste war. Ähnliches wurde von Weber[53]), Walter[54]), Lewschin[55]) usw. ebenfalls gefunden, die feststellten, daß sich hier die Moleküle in assoziiertem Zustand befinden und deswegen eine stärkere Lumineszenz zeigen. In wässeriger Lösung war nur in einigen Fällen die Lumineszenz ebenso stark oder eventuell noch stärker als in alkoholischer Lösung. Im festen Zustand konnten wir bei keinem unserer Farbstoffe Fluoreszenz finden. Im kapillaren Bilde werden die Lumineszenzerscheinungen eingeschränkt und zeigen gewisse Verschiedenheiten gegenüber den Lösungen. Es war aber in einigen Fällen sehr starke Lumineszenz im kapillaren Bilde zu beobachten, wohingegen bei den entsprechenden Lösungen keine bzw. nur sehr schwache Fluoreszenz anzunehmen war. Die Fluoreszenzfarbe ist meist mit der Farbe der Lösung nicht identisch. So z. B. ist das Erythrosin im kapillaren Bilde rot, beim Eosin ist derselbe Fall zu beobachten. In saurer Lösung zeigt das Eosin im kapillaren Bilde keine Fluoreszenz, und der Streifen ist im filtrierten ultravioletten Licht vollkommen farblos.

Besprechung der Versuchsdaten.

Die Verbindung bzw. ihre chromophore Gruppe absorbiert bei irgendeiner Wellenlänge Licht und der verbliebene Anteil des Spektrums verursacht die Farbe (komplementäre Farbe) der Verbindung. Bei der Lichtabsorption nimmt ein Elektron der Moleküle den Quantenbedingungen entsprechend Lichtenergie auf, wird so energiereicher und springt auf eine außenliegende, dem höheren Energiegehalt entsprechende Bahn. Der Elektronsprung ist von der Stärke der Elektronbindung und im allgemeinen von der Elektronkonfiguration abhängig. Die Lichtabsorption geschieht bei lockerer Bindung der Elektronen schon bei kleinerer Energieaufnahme, d. h. bei längerer Wellenlänge. Die Lumineszenz entsteht dadurch, daß die angeregten Moleküle die aufgenommene Energie in Form einer Rekombinationsstrahlung abgeben, wie es von Walters[57]) usw. festgestellt wurde. Die Energieabgabe kann auch durch andere Vorgänge geschehen, wie durch sekundäre Zusammenstöße der Moleküle usw. Bei größerer Konzentration der lumineszenzfähigen Verbindungen ist dementsprechend die Stärke der Lumineszenz wesentlich geringer als sie der Zahl der fluoreszierenden Moleküle entspricht. Diese Erscheinung ist als Perrin'sche[56]) Regel bekannt.

Sämtliche untersuchten festen Farbstoffe befinden sich im kristallinischen (wenigstens mikrokristallinischen) Zustand. Die Kristallstruktur beeinflußt wesentlich das optische Verhalten der Verbindungen. Über Lichtabsorption der Kristalle besitzen wir, wie vorher erwähnt, noch immer keine ausreichend genauen Versuche. Kutzelnigg[58]) stellte fest, daß die Lumineszenzerscheinungen mit der Kristallstruktur in engem Zusammenhang stehen. Die kleine Zahl der diesbezüglichen, höchst interessanten Versuchsdaten macht die allgemeine Anwendbarkeit dieser Regelmäßigkeiten noch immer recht fraglich.

Die Auflösung der Kristalle geschieht in zwei, wenigstens theoretisch gut unterscheidbaren Phasen: 1. in der Vernichtung der Kristallstruktur, 2. in der Auflösung durch Solvatation bzw. Hydratation der aus dem Kristallgitter herausgetretenen Moleküle. Die Farbenänderung der Verbindung geschieht dementsprechend ebenfalls in zwei Stadien: 1. durch Vernichtung der Kristallgitter werden die von Kutzelnigg festgestellten Regelmäßigkeiten aufgehoben und 2. die jetzt ohne Beeinflussung stehenden Moleküle werden durch Hydratation bzw. Solvatation in ihrer Farbe verändert.

Lehner nimmt an, daß die Farbe der Chloroformlösung der Farbe der unbeeinflußten Farbstoffmoleküle entspricht. Den solvatationsfreien Zustand wird man nach den Untersuchungen

[52]) Henrici, Diss. (Halle 1932).
[53]) Weber, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 22 (1932).
[54]) Walter, Wiedemanns Ann. **36**, 518 (1889).
[55]) Lewschin, Z. Physik **72**, 382 (1932).
[56]) Perrin, C. R. Acad. Sci. **192**, 1727 (1931).
[57]) Walters, Nature **128**, 905 (1931).
[58]) Kutzelnigg, Z. angew. Chem. **49**, 267 (1936).

von Scheibe[59]) in Hexan oder Benzol-Lösung am besten erreichen. Gegenüber der Chloroformlösung als Grundzustand, welche Auffassung von Teves[60]) in die Chemie eingeführt wurde, stellte Klingstedt[61]), weiterhin Scheibe, Rössler und Backenköhler[62]) fest, daß die CCl_4- und $CHCl_3$-Moleküle ein bedeutendes induziertes Dipolmoment besitzen, welches eine große Deformation der Elektronkonfiguration der Verbindungen und somit auch eine bedeutende Farbenänderung verursacht. Diese Farbenänderung besteht in einer Stabilisierung der Elektronenkonfiguration bzw. aus der Beschwerung des Elektronsprunges der chromophoren Gruppe, wonach die Lichtabsorption nur bei größerer Energieaufnahme bzw. bei kürzerer Wellenlänge möglich ist. Die Auffassung von Lehner bezüglich des Grundzustandes der Verbindungen in Chloroformlösung ist demnach unrichtig und somit auch die konsekutive Deutung der histologischen metachromatischen Färbungen auf Grund dieser Auffassung nicht möglich, wie die andersartigen wertvollen Untersuchungen von Lison usw. ebenfalls beweisen.

Die Hydratation der Moleküle verursacht eine größere Lockerung der Elektronenkonfiguration und somit ist das Lichtabsorptionsmaximum nach der größeren Wellenlänge hin verschoben, welche Tatsache in der Spektroskopie schon allgemein anerkannt ist. Diese Erscheinung ist in alkoholischer Lösung, wenn auch in geringerem Maße zu beobachten. Als Grundzustand kann man mit Scheibe demnach entweder die Hexan- oder die Benzollösung oder die vollkommen hydratisierte Lösung annehmen, aber nie die Chloroformlösung.

Die Wasserstoff-Ionenkonzentrationsverschiebung verändert in irgendwelcher Weise die Lumineszenzfähigkeit der Stoffe. Nach Weiss und Fischgold[63]) wird die Fluoreszenz von den Ionen verursacht, nach Danckwortt spielen hier viel einfachere Vorgänge eine Rolle; Weber, Baur[64]) denken, daß sich hier vielmehr infolge der p_H-Veränderung erleichtert bzw. erschwert Redoxprozesse abspielen, deren Folge auch die Fluoreszenzveränderung ist. Der prinzipiellen Widersprüche wegen will ich auf die Theorie der Fluoreszenzveränderung im Zusammenhang mit der Wasserstoff-Ionenkonzentrationsveränderung an dieser Stelle nicht näher eingehen.

Im kapillaren Bilde befinden sich die Farbstoffe in höchst disperser Verteilung. Die beobachteten Farbenänderungen lassen sich auf zwei Erscheinungen zurückführen: 1. der Ostwaldschen Regel gemäß können die Farbstoffmoleküle größer sein. Die Ostwald'sche Regel stellt nämlich fest, daß im Falle ein Kolloid bzw. etwas ähnliches größer wird, ihre Farbe nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird. 2. Da die Farbe immerhin ein Beweis der Lockerung der Elektronenbindung ist, scheint die Elektronenkonfiguration an dem kapillaren Streifen stabilisiert zu sein. Die zwei Wirkungen sind wahrscheinlich hier beide richtig und sind auf denselben Vorgang zurückzuführen. Michaelis[64]) stellte fest, daß im Filtrierpapierstreifen die kapillarisierten Moleküle mit den Silikaten des Papiers in eine Austauschadsorption treten. Dieses Silikat—Farbstoff-Adsorbat kann gewissermaßen als vergrößerter Komplex in der Ostwald'schen Regel seine Farbe verändern, aber es ist auch höchst wahrscheinlich, daß im Farbstoff—Silikat-Adsorbat die Elektronenfiguration stabiler als im freien Farbstoffmolekül wird, welcher Umstand wiederum eine Farbenänderung verursacht.

de Boer und Custers untersuchten die Lichtabsorption des Jodmoleküls im adsorbierten Zustand. Sie stellten fest, daß bei der Lichtabsorption der absorbierten Verbindungen die folgende energetische Formel anzunehmen ist:

$$h\nu = \Delta E + Q_A — Q'_{A'},$$

wo h die universelle Konstante von Planck, ν die Schwingungszahl, ΔE die durch Lichtabsorption in den Molekülen aufgenommene Energie bedeutet. Q_A ist der Energiezustand der nicht erregten Moleküle im adsorbierten Zustand und $Q'A'$ der Energiezustand der angeregten Moleküle in absorbierter Form. Nach ihren Untersuchungen im Falle, daß $Q_A/Q'_{A'}$ größer als 1 ist, wird die Lichtabsorption nach den kürzeren Wellenlängen hin verschoben, wie es beim Jod und Nickeldimethylglyoxim beobachtet wurde; wenn $Q_A = Q'_{A'}$, dann bleibt die Farbe unverändert, wie z. B. beim Indigodampf; wenn dagegen $Q_A < Q'_{A'}$, dann wird die Farbe nach der größeren Wellenlänge hin verschoben, wie z. B. beim Paranitrophenol, Phenophtalein, Thymolphtalein und einigen anderen organischen Farb-

[59]) Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1321 u. 2617 (1926); **60**, 1406 (1927).
[60]) Teves, Z. Physik **48**, 244 (1928).
[61]) Klindstedt, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 74 (1928).
[62]) Scheibe, Rössler und Backenköhler, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 586 (1925).
[63]) Weiss und Fischgold, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 135 (1936).
[64]) Baur, Z. physik. Chem., Abt. B **16**, 465 (1932).
[65]) Michaelis, Arch. mikrosk. Anat. **94**, 580 (1920).

stoffen, wie die interessanten Untersuchungen von de Boer und Teves zeigten. Diese Untersuchungen wurden an CaF_2 ausgeführt, wo die Adsorptionskraft nicht zu stark war, beim BaF_2, wo die Adsorption viel intensiver ist, sind die Verhältnisse im Sinne von $Q_A > Q'_A$, wesentlich verändert. Beim kapillaren Streifen scheint es, daß die Q_A/Q_A''-Relation wegen der starken Adsorption ziemlich groß ist, und somit auch die Farbenänderung immer im Sinne der kürzeren Wellenlänge stattfindet. Selbstverständlich ist die Möglichkeit des Gegenteiles prinzipiell auch nicht auszuschließen, worauf wir aber jedoch bei unseren Untersuchungen keinen Fall finden konnten. Die Farbenänderung beim Farbstoff—Silikat-Adsorbat des Filtrierpapiers ist ein mehr komplizierter Prozeß, welcher wahrscheinlich aus zwei Phasen besteht, zum mindesten: 1. Der Farbstoff wird am Kieselsäure-Ion adsorbiert und bildet eine organische Molekülverbindung im Sinne von Pfeiffer. Die hier entstehende Farbenänderung wird verursacht nach der Ostwald'schen Regel von der Vergrößerung des Moleküls und von der Additionsenergie, welche einen wesentlichen Teil der Q_A- und Q'_A-Energiezustände bildet. 2. Das entstandene Adsorbat wird weiterhin vom Filtrierpapier aufgenommen und dabei läßt sich die andere Komponente der vorerwähnten Relation beobachten, die Adsorptionsenergie. Auf Grund der gefundenen Additionsenergie und Adsorptionsenergie kann man den von mir experimentell gefundenen großen Wert der Q_A/Q'_A-Relation von theoretischer Seite aus voraussagen.

Die auf Kristalle sich beziehenden Untersuchungen von Chilton und Rabinowitsch[66]) können mit unseren Versuchen nicht in Zusammenhang gebracht werden.

Die Einschränkung der Lumineszenzerscheinungen im kapillaren Streifen beruht auf zwei Ursachen: 1. infolge des Entstehens eines Farbstoff—Silikat-Adsorbats wird die Elektronenkonfiguration stabilisiert, welcher Umstand die Entstehung der Lumineszenz erschwert; 2. die Einkonzentrierung des fluoreszenzfähigen Farbstoffes an der Filtrieroberfläche vermehrt wesentlich die Zahl der sekundären Zusammenstöße der Moleküle, welche konsekutiv die Fluoreszenzauslöschung verursachen bzw. erleichtern. Stern und Volmer[67]) glauben im allgemeinen die Fluoreszenzauslöschung auf sekundäre Zusammenstöße zurückführen zu können im Gegensatz zur Theorie von Baur, nach dessen Auffassung die Fluoreszenzauslöschung auf reversiblen Redoxwirkungen beruht. Es ist immerhin sicher, daß die Trennung der Lösungs- und Faserfluoreszenz, wie Gerngross, Bán und Sándor annehmen, vollkommen richtig ist, und daß der Unterschied auf physikalisch-chemischer Grundlage zu deuten ist.

Die Farbe der Ringer'schen Lösungen sowohl im Tages- als auch im filtrierten ultravioletten Licht entspricht vollkommen der Farbe der wässerigen Lösungen, weshalb sie auch nicht angegeben wurde. Im kapillaren Streifen waren, wie schon erwähnt, gewisse Veränderungen festzustellen. Die Zonen liegen voneinander weiter entfernt, da der Salzgehalt die Diffusibilität der Farbstoffe auch in minimaler Menge wesentlich verändert, wie es schon von v. Möllendorf[68]) festgelegt wurde. Die die obere Grenze des kapillaren Bildes darstellende hellblaue fluoreszierende Zone wird bei einigen Farbstoffen ausgelöscht, bei anderen wesentlich verstärkt. Daß die Salze einen Fluoreszenzauslöschungseffekt besitzen, ist eine längst bekannte Tatsache, die diesbezügliche ausführliche Literatur siehe bei Weber[69]). Im oberen fluoreszierenden Streifchen scheint ein vorzügliches Objekt gegeben zu sein, an welchem die fluoreszenzbeeinflussenden Wirkungen gut beobachtet werden können.

Zusammenfassung.

Es wird die Farbe und die Lumineszenz von ca. 40 gut definierten Farbstoffen unter verschiedenen Versuchsverhältnissen (fest, in neutraler, saurer, alkalischer, alkoholischer Lösung und in kapillarisiertem Zustande) bestimmt.

Die Farbe von Farbstoffen im Tages- und im filtrierten ultravioletten Lichte zeigt bedeutende Unterschiede bei Untersuchung in den genannten verschiedenen Zuständen des Farbstoffes. Diese Lumineszenz- und Farbenunterschiede sind auf physikalisch-chemischer Grundlage deutbar. Die Trennung der Faser- und Flüssigkeitsfluoreszenz im Sinne der Gerngross'schen Auffassung ist zu bestätigen. Diese Farbenänderungen stehen in keinem Zusammenhang mit der Metachromasie, so wie es Lehner annahm.

[66]) Chilton und Rabinowitsch, Z. physik. Chem. Abt. B. **19**, 107 (1932).

[67]) Stern und Volmer, Physik. Z. **20**, 183 (1919).

[68]) W. v. Möllendorff, Methoden zu Studien über vitale Färbungen an Tierzellen. Abderhalden: Handbuch d. biol. Arbeitsmeth., Abt. V, Teil 2, S. 97.

[69]) Siehe Fußnote 53.

Die Aufnahme von Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten durch Zellulose und deren Derivate.

Von Kisou Kanamaru und Ju-yan Chao. (Eingegangen am 17. März 1938.)
(Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.)

Es sind zwar bis jetzt viele Untersuchungen über die lyophilen Eigenschaften von Zellulose und deren Derivate ausgeführt worden, bei denen meist die Beobachtung der Quellbarkeit bzw. der Lösbarkeit dieser Stoffe in Flüssigkeiten eine große Rolle spielte, doch sind nur wenige Arbeiten bekannt, welche die Beobachtung der Sorptionsisotherme bzw. der Sorptionswärme solcher Stoffe für Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten zum Ziele hatten — mit Ausnahme von Sorptionsversuchen für Wasserdampf, was von vielen Forschern ziemlich genau untersucht worden ist[1]). Es ist wohl zu vermuten, daß an dem Quellungs- bzw. Lösungsphänomen der Zellulose und deren Derivate in Flüssigkeiten, in der diese Stoffe eingetaucht sind, nicht nur der ihre Lyophilität bestimmende primäre Faktor des Quellungsvorganges, der auf den intermolekularen Bindungskräften zwischen den Oberflächenmolekeln der festen Phase und der flüssigen Phase beruht, also der Sorptionsvorgang, sondern auch viele sekundäre Faktoren (wie z. B. der Diffusionsvorgang der Flüssigkeiten in die innere Gelstruktur, die Auflockerung der Gelstruktur unter Überwindung der Gitterkräfte, die Brown'sche Wärmebewegung der dispersen Teilchen usw.) beteiligt sind; doch ist zu erwarten, daß für den Sorptionsvorgang von Dämpfen bei relativ niedrigeren Dampfdrucken nur der primäre Faktor die ausschlaggebende Rolle spielt. Aus diesem Grunde war es sehr wünschenswert, einmal derartige genaue Sorptionsversuche anzustellen. Überdies wäre es interessant, den Sorptionsvorgang eines Stoffes bei einem sehr niedrigen rel. Dampfdruck mit dem bei einem sehr hohen, dem Sättigungspunkt nahen Dampfdruck zu vergleichen, da zu vermuten ist, daß im letzteren Falle im Gegensatz zum ersteren der durch Kapillarkondensation verursachte Dampfaufnahmevorgang ausschlaggebend wird.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Sorptionsisothermen an verschiedenen Präparaten von Zellulose und deren Derivaten für Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten berichtet und die Beziehung dieser Isothermen 1. zu der makroskopischen bzw. mikroskopischen Gestalt der Präparate (ob sie also pulvrig, körnig, faserig bzw. film- oder kunstseidenartig ist) oder ihren physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften (z. B. ihrem Trocknungs- bzw. Hydratationsgrad oder dem Esterifizierungsgrad) und 2. den physikalischen Eigenschaften, besonders den dielektrischen Eigenschaften der Flüssigkeiten für jedes Adsorbens statisch betrachtet werden.

Experimenteller Teil.

I. Die untersuchten Präparate.

Für die vorliegenden Versuche wurden verwandt:

1. Standardzellulose. Die amerikanischen Baumwollfasern wurden nach dem vom Verfasser früher mitgeteilten Verfahren gereinigt.

2. Gereinigte Ramiefasern. Die Rohfasern wurden nach gewöhnlichen Verfahren mittels der Cross- und Bevan'schen Chlorierungsmethode gereinigt.

3. Viskosekunstseide. Die gewöhnliche Viskosekunstseide des Handels wurde wiederholt mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen.

4. Unlösliche Triazetylzellulose (Essigsäuregehalt, 61,3 Proz.). Die obengenannten gereinigten Ramiefasern wurden mit Essigsäureanhydrid—Pyridin nach der Methode von Hess und Ljubitsch azetyliert, so daß ein in den üblichen Lösungsmitteln für Triazetat unlösliches Präparat erhalten wurde.

5. Unter Erhaltung der Faserstruktur azetyliertes Triazetat (Essigsäuregehalt 60,5 Proz.). Die gereinigten Ramiefasern wurden nach gewöhnlichem Verfahren mit Essigsäureanhydrid—Benzol unter Zufügung von H_2SO_4 als Katalysator azetyliert.

6. Pulvrige bzw. körnige Triazetylzellulose (Essigsäuregehalt 58,56 Proz.). Die obengenannte Standardzellulose wurde nach der Methode von Barnett bei Anwendung von $Cl + SO_2$ als Katalysator azetyliert.

[1]) A. R. Urquhart und Mitarbeiter, J. Text. Inst. **18**, 55 (1927); **20**, 125 (1929); **23**, 135 (1932); **21**, 499 (1930); **15**, 138 (1924); **15**, 433 (1924); **16**, 155 (1925); **17**, 38 (1926); W. B. Cambell und L. M. Pidgeon, Pulp Paper Mag. Canada **29**, 185 (1930); L. M. Pidgeon und O. Maass, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1053 (1930); S. E. Sheppard und P. T. Newsome, Ind. Engng. Chem. **26**, 285 (1934); J. physic. Chem. **33**, 1817 (1929). — Vgl. auch A. J. Stamm, Colloid Chemistry of Cellulose Materials (Washington, D. C. 1936), 40.

7. Diazetylzellulose (Essigsäuregehalt 53,49 Proz.). Eine technische Probe (Cellit) der I. G. wurde benutzt.

8. Triazetylzellulosefolie. Das obige pulvrige Triazetylpräparat wurde im Alkohol unter Zufügung von kleinen Mengen Chloroform gelöst und daraus Folie nach den vom Verfasser früher mitgeteilten Verfahren hergestellt.

9. Diazetylzellulosefolie. Das obige Diazetylzellulosepräparat wurde in Azeton gelöst und daraus Folie wie oben hergestellt.

10. Trinitrozellulose (Stickstoffgehalt 13,53 Proz.).

11. Dinitrozellulose (Stickstoffgehalt 9,91 Proz.). Diese beiden Präparate wurden durch Nitrierung der oben genannten gereinigten Ramiefasern mit Nitriergemischen geeigneter Zusammensetzung hergestellt.

12. Trinitrozellulosefolie. Die obige Trinitrozelluloseprobe wurde in Azeton gelöst und daraus Folie wie oben hergestellt.

Alle oben genannten Proben wurden, nachdem sie gut gereinigt und von löslichen Verunreinigungen befreit worden waren, in einem Vakuum-Trockenschrank bei 50° C getrocknet und in einem P_2O_5-Exsikkator lange Zeit aufbewahrt.

II. Die angewandten Flüssigkeiten.

Die im Handel befindlichen reinsten Präparate der verschiedenen organischen Flüssigkeiten wurden nach üblichen Verfahren gereinigt. Sie wurden immer sofort nach der Reinigung für das Experiment benutzt.

So wurden angewandt:

	Sdp. in °C/760 mm
Methylalkohol	64,44
Äthylalkohol	78,32
n-Propylalkohol . . .	97,08
n-Butylalkohol. . . .	117,70
Äthyläther	34,60
Azeton	56,11
Benzol	80,11
Essigsäure.	118,50
Chloroform	61,22

III. Die Bestimmung der Sorptionsisotherme.

Zur Bestimmung der Sorptionsisotherme diente die in Fig. 1 angegebene Anordnung, deren Hauptanteil die Mc Bain'sche Sorptionswaage A ist.

Nachdem an die Quarzspirale s eine genau abgewogene Probe direkt befestigt oder bei pulverförmigen Proben mittels eines Aluminiumschälchens w gehängt worden war, wurde das Innere des Apparats luftleer gepumpt und dann in den Apparat eine bestimmte Menge Flüssigkeitsdampf vom Vorratsbehälter B aus eingeleitet, so daß im Raum A ein bestimmter Dampfdruck erhalten wurde.

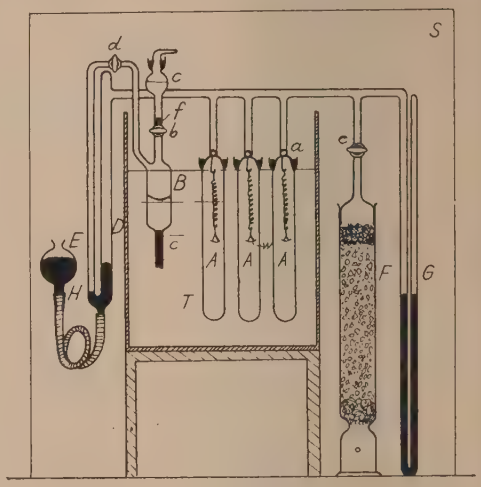


Fig. 1a

Die adsorbierte Menge der Dämpfe nach dem Sorptionsgleichgewicht wurde dann mit Hilfe eines Kathetometers durch Beobachtung der Verlängerung der Quarzspirale gemessen. Diese Messungen wurden bei verändertem Dampfdruck dieser Flüssigkeit wiederholt, so daß die Sorptionsisotherme erhalten wurde. Zur Evakuierung des Apparates diente eine Diffusionspumpe, an die sich eine Cenco-Vakuumpumpe als Vorpumpe anschloß. Das große Chlorkalziumrohr F diente zur Trocknung des Innenraums der Apparatur und zum Schutze des Öls der Vorpumpe.

Zur Schätzung der Höhe des Vakuums wurde ein Manometer nach Mc Leod und zur Messung des Dampfdruckes ein Quecksilber-Manometer G benutzt.

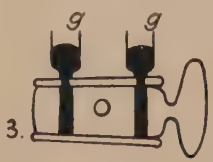


Fig. 1b

Da Dämpfe organischer Flüssigkeiten benutzt wurden, waren zum Abdichten der Schliffteile des Apparates gewöhnliche Vakuum-Hahnfette nicht anwendbar. Deshalb wurde der Quecksilberschliff oder der auf die in Fig. 1 dargestellte Weise mit Quecksilber abgedichtete Hahn für die Schliffstellen b, c, d und e benutzt.

Die ganze Anordnung war in einem großen Luftthermostaten und der Hauptanteil A und B

wieder besonders in einem Wasserthermostaten untergebracht, so daß die Versuchstemperatur bei 30° C konstant gehalten werden konnte (Schwankung nur $\pm$ 0,01°).

Der mit dem Hahn c versehene untere Teil des Behälters B wurde mit Quecksilber abgedichtet. Mittels dieses Hahns c wurde, nachdem eine Sorptionsmeßreihe für eine Flüssigkeit beendet war, die Ersetzung dieser untersuchten Flüssigkeit mit der frisch zu untersuchenden bewerkstelligt.

In der Regel wurde der Versuch in folgender Weise ausgeführt: Nachdem eine passende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit mittels des Trichters C durch den Hahn b in den Behälter B eingelassen worden war, wurde der Hahn b geschlossen und der untere Teil f des Trichters (der obere Teil des Hahns) mit Quecksilber verschlossen, so daß die Verbindungsstelle zwischen dem Behälter B und dem Trichter C völlig abgedichtet wurde. Eine genau abgewogene Probe wurde nun an der Quarzspirale s wie oben geschildert befestigt und dann die Schliffstelle a ebenfalls mit Quecksilber bedeckt. Das Innere des Apparats wurde nun bei geöffnetem Hahn e und geschlossenem Hahn d evakuiert, so daß in dem Raum eine Luftleere von 10^{-4} mm Quecksilber erreicht wurde. Das Auspumpen wurde bei dieser Vakuumhöhe so lange fortgeführt, bis der als Sorptionswaage dienende Teil der Apparatur vollständig ausgetrocknet worden war.

Die Trocknung des Apparates galt erst dann als beendet, wenn das untere Ende der Quarzspirale mindestens eine Stunde lang eine bestimmte Stelle beibehielt, wozu in der Regel 8—10 Stunden benötigt wurden. Nachdem der Hahn e geschlossen worden war, wurde nun der Hahn d geöffnet und schnell wieder geschlossen.

Das Niveaugefäß E wurde dann so weit gesenkt, bis die Mündung von D frei wurde und schnell wieder angehoben, so daß eine bestimmte Menge des Dampfes der zu verwendenden Flüssigkeit aus dem Gefäße B nach A strömte und im Raum A ein bestimmter Dampfdruck, der mittels des Manometers G abgelesen werden konnte, erzielt wurde. Der Dampfaufnahmevorgang wurde nun unter Beobachtung der Verlängerung der Quarzspirale verfolgt. Nachdem die Sorptionsmenge nach Erreichung des Sorptionsgleichgewichts bestimmt worden war, wurde eine weitere Menge Dampf aus dem Gefäße B nach A wie oben geleitet.

Auf diese Weise wurde die Sorptionsmenge des Präparates bei zunehmendem Dampfdruck gemessen.

IV. Experimentelle Ergebnisse.

In Tabelle I a—j sind die Ergebnisse der Sorptionsversuche an verschiedenen Präparaten gegenüber verschiedenen Dämpfen wiedergegeben. Von den Versuchsergebnissen wurden die bei 20proz. rel. Dampfdruck erhaltenen noch einmal übersichtlich in Tabelle IIa zusammengestellt, wobei die Sorptionsmengen in Mol pro 10 kg Adsorbens ausgedrückt wurden. Jeweils auf der rechten Seite der in Tabelle IIa angegebenen Zahlen für die Sorptionsmengen ist die Sorptionsmenge der verschiedenen Flüssigkeiten für jede der Proben nach der Größe in einer vertikalen Reihe angeordnet und unter den obigen Zahlen die des Sorptionsvermögens verschiedener Proben für jede der Flüssigkeiten in horizontalen Reihen angegeben [wobei (1) die höchste Sorptionsmenge, (2) die nächst niedrigere usw. bedeutet, 1 die höchste Sorptionsfähigkeit usw. in entsprechender Weise]. In Tabelle IIb sind die Ergebnisse bei 90 Proz. rel. Dampfdruck auf analoge Weise zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Der Sorptionsvorgang der hochmolekularen organischen Naturstoffe gegenüber Dämpfen ist im allgemeinen rationellerweise so aufzufassen, daß er primär auf dem Spiel der intermolekularen Kräfte zwischen den nach außen ungesättigten Restvalenzen (d. h. den Mizellar- bzw. Gitterkräften) und den Molekeln des Adsorptivs, und sekundär auf irgendeinem durch freie — nicht gebundene — Flüssigkeit herbeigeführten Aufnahmephänomen beruht, wie z. B. dem Diffusionsvorgang des Dampfes in die innere Gelstruktur oder — wenn das Adsorbens von der den Dampf bildenden Flüssigkeit benetzbar ist, also der Randwinkel an dieser Grenzfläche weniger als 90° ist — der Kapillarkondensation, die in der starken Erniedrigung des Dampfdruckes in den feinen Interstitien der Gelstruktur ihren Ursprung hat.

Der primäre Faktor des Sorptionsvorganges wird durch die Konstitution bzw. Größe der sich an der intermolekularen Bindung beteiligenden Molekeln und die damit zusammenhängenden Eigenschaften bestimmt.

Es ist nun zu erwarten, daß er bei polaren Flüssigkeitsmolekeln besonders stark ist, also für die Sorption die Dipol—Dipol-Kräfte die am meisten ausschlaggebende Rolle spielen.

Es sei aber bemerkt, daß zwar die Kapillarkondensation durch die Porosität der Struktur (den Feinheitsgrad der Interstitien und die Größe der inneren Oberfläche) und die Benetzbarkeit

a) H_2O Tabelle Ia—j.

Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/p_s (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/p_s (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/p_s (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/p_s (Proz.)
Standardzellulose		Cellophan		Viskosekunstseide		Faserige Triazetylzellulose	
1,31	10,8	3,05	10,18	7,02	19,80	0,50	20,2
2,29	24,5	6,65	22,47	10,25	38,80	1,76	45,0
4,25	49,1	9,24	39,05	13,40	53,19	5,70	90,0
6,21	65,0	12,19	60,85	18,56	71,71		
10,07	90,0	21,33	89,47	28,86	90,05		
Unlösliche Triazetylzellulose		Pulverige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)	
1,05	20,2	3,30	45,0	2,21	20,2	1,01	20,2
2,13	45,0	8,49	90,0	4,10	45,0	1,43	45,0
5,99	90,0			7,30	75,2	2,08	75,2
				10,98	90,0	2,80	90,0
Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)							
1,60	20,2						
2,58	45,0						
4,28	75,2						
6,29	90,0						

b) CH_3OH

Standardzellulose		Gereinigte Ramiefasern		Viskosekunstseide		Cellophan	
0,69	21,5	0,65	20,7	0,00	20,3	2,84	16,9
2,46	41,0	1,95	40,9	1,22	38,5	5,22	38,7
4,13	57,7	5,19	60,5	4,64	57,4	6,64	59,7
5,50	77,7	6,48	77,8	9,16	77,1	9,01	79,3
9,28	99,8	9,73	92,7	16,48	98,7	17,55	96,1
Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
2,76	20,3	3,32	20,0	4,04	18,4	2,25	18,4
5,51	38,5	4,99	40,3	6,89	35,6	4,79	35,6
8,27	57,4	8,32	58,9	9,09	57,1	7,32	57,1
11,02	77,1	12,20	76,8	13,14	78,7	11,26	78,7
18,68	98,9	21,07	99,2	19,20	97,5	19,79	96,1
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
3,14	19,6	2,96	19,6	1,68	21,0	2,94	20,0
6,28	41,4	6,34	41,4	2,02	41,3	4,99	40,3
7,84	59,7	8,88	59,7	3,03	60,6	7,35	58,9
11,75	78,1	13,53	78,1	4,38	77,5	10,87	76,8
21,95	99,9	26,64	99,9	5,31	93,6	32,02	99,2

c) C_2H_5OH

Standardzellulose		Gereinigte Ramiefasern		Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose	
0,00	14,1	0,29	19,2	5,18	19,2	1,35	19,86
1,57	34,4	0,58	35,9	6,04	35,9	4,74	38,07
1,57	58,1	1,16	55,7	8,62	55,7	8,13	58,06
3,15	76,1	1,75	74,2	12,08	74,2	10,84	79,19
5,51	95,6	3,79	91,0	13,81	91,0	16,93	97,08
Pulvrige Triazetylzellulose		Azetonlösliche Diazetylzellulose		Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie	
1,32	14,0	4,32	25,3	0,87	18,3	1,84	18,4
3,51	34,3	6,72	4,1 4	2,19	37,4	4,61	35,5
6,15	58,1	8,64	64,5	5,24	55,3	6,91	56,5
9,66	76,1	11,53	81,5	6,99	76,7	9,22	75,0
15,49	95,6	16,81	95,8	13,55	97,8	17,51	49,0
						19,36	99,0

d) C_3H_7OH

Tabelle I (Fortsetzung).

Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)
Standardzellulose		Gereinigte Ramiefasern		Viskosekunstseide		Cellophan	
1,23	100,0	1,45	100,0	0,58	23,4	0,00	100,0
				1,16	49,3		
				1,16	75,7		
				1,16	100,0		
Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
0,69	20,8	0,68	20,8	0,00	18,1	2,23	18,1
2,08	39,2	1,68	39,2	3,00	46,7	5,79	46,7
4,86	57,3	4,11	57,3	6,01	83,3	8,02	66,7
8,33	69,0	8,89	69,0	13,02	100,0	9,80	83,3
13,88	100,0	16,08	100,0			13,36	100,0
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
0,00	18,8	0,59	18,8	0,32	21,9	0,97	22,5
1,17	42,2	1,76	42,2	0,32	41,7	0,97	49,3
1,76	60,0	6,44	60,0	0,32	61,1	1,93	59,6
4,11	73,0	12,89	73,0	0,65	78,8	3,86	77,9
15,27	98,2	21,09	98,2	2,26	100,0	10,61	100,0
Nitrozellulosefolie							
0,00	21,9						
0,00	41,7						
1,03	61,1						
1,03	78,8						
2,07	100,0						

e) C_4H_9OH

Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
0,40	24,7	0,66	24,7	0,80	20,5	1,37	20,5
0,81	47,3	0,66	47,3	0,80	39,4	1,37	39,4
1,61	65,7	1,99	65,7	0,80	54,6	1,83	54,6
3,23	80,7	4,65	80,9	0,80	73,5	3,66	73,5
6,86	98,7	10,62	98,7	3,22	95,1	7,32	95,1
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
0,00	20,1	0,67	31,5	0,76	26,3	0,00	26,3
0,00	45,7	0,67	52,0	0,76	45,2	0,00	45,2
0,64	71,4	1,33	74,6	0,76	63,0	0,00	63,0
9,44	100,0	9,98	90,9	0,76	84,6	1,00	84,6
				1,14	96,1	1,00	96,1
Nitrozellulosefolie							
0,00	20,1						
0,00	45,7						
0,42	71,4						
0,84	100,0						

f) $C_2H_5OC_2H_5$

Standardzellulose		Gereinigte Ramiefasern		Viskosekunstseide		Cellophan	
0,37	18,8	0,62	18,8	0,29	51,35	0,71	51,35
0,37	37,6	0,62	37,6	0,59	95,00	1,43	95,0
0,37	56,0	0,62	56,0				
0,37	95,0	0,62	95,0				

f) Fortsetzung

Tabelle I (Fortsetzung).

Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)
Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
0,71	20,0	1,48	20,0	1,08	20,0	2,63	20,0
2,11	40,0	4,08	40,0	2,17	40,0	4,35	40,0
7,13	60,0	7,79	60,0	4,35	60,0	6,08	60,0
9,99	95,0	9,65	95,0	6,52	95,0	7,39	95,0
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
0,66	20,0	0,41	20,0	0,36	20,0	0,00	20,0
3,96	40,0	6,12	40,0	0,73	40,0	1,98	40,0
5,28	60,0	6,54	60,0	0,73	60,0	1,98	60,0
7,25	95,0	12,25	95,0	3,28	95,0	5,94	95,0
Nitrozellulosefolie							
0,00	21,3						
0,49	48,2						
1,48	61,8						
6,40	100,0						

g) CH_3COCH_3

Standardzellulose		Gereinigte Ramiefasern		Viskosekunstseide		Cellophan	
0,00	22,9	0,00	22,9	0,68	19,6	0,00	19,6
0,00	39,5	0,00	39,5	0,68	38,9	0,00	38,9
0,26	59,4	0,63	59,4	0,68	60,1	0,00	60,1
1,28	79,6	0,63	79,6	1,36	80,3	0,28	80,3
2,82	97,3	1,77	97,3	1,36	99,2	0,28	99,2
Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
4,16	19,3	3,86	19,3	3,69	19,5	4,13	19,5
10,69	38,8	9,65	38,8	9,24	39,2	10,32	39,2
15,14	58,7	14,79	58,7	14,78	59,1	14,45	59,1
21,08	78,5	21,22	78,5	20,32	78,2	19,82	78,2
35,63	95,7	41,15	95,6	40,64	97,2	63,59	97,2
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
1,95	19,7	4,92	19,7	6,04	19,3	4,88	19,3
9,75	38,1	10,82	38,1	15,30	38,0	18,55	38,0
15,57	60,6	17,73	60,6	25,37	58,1	27,34	58,1
24,00	80,1	29,05	80,1	39,03	77,7	43,94	77,7
48,66	94,9	56,65	94,9	85,77	95,9	110,34	95,9
Nitrozellulosefolie							
7,78	20,0						
15,97	40,9						
22,52	59,1						
36,44	78,8						
119,57	97,9						

h) C_6H_6

Keine Sorption von Benzol wurde beobachtet bei Standardzellulose, gereinigten Ramiefasern, Viskosekunstseide und Cellophan.

Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
0,00	19,5	0,34	19,5	0,46	17,4	1,63	17,4
1,52	40,0	0,68	40,0	0,46	37,1	3,26	37,1
4,89	57,0	3,76	57,0	0,46	54,3	5,43	54,3
16,51	80,7	15,72	80,7	0,92	80,3	8,69	80,3
25,70	98,3	24,95	98,3	5,08	95,6	13,03	95,6

h) Fortsetzung

Tabelle I (Fortsetzung).

Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)	Sorptionsmenge x/m (Proz.)	Rel. Dampfdruck p/ps (Proz.)
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
0,00	20,8	0,39	34,1	0,49	34,1	0,00	22,8
0,00	41,6	0,39	52,5	0,66	52,5	0,69	55,6
1,73	60,9	1,93	76,8	0,83	76,8	1,38	79,4
27,04	96,3	5,01	86,2	0,83	86,2	2,67	98,3
		16,20	99,6	1,66	99,6	2,67	
Nitrozellulosefolie							
0,00	22,8						
0,51	55,6						
0,51	79,4						
2,57	98,3						

i) CH_3COOH

Standardzellulose		Gereinigte Ramiefasern		Viskosekunstseide		Cellophan	
0,00	15,04	0,00	15,04	0,00	34,05	0,00	34,05
1,07	49,76	0,72	49,76	0,00	45,87	0,00	45,87
3,55	64,56	3,57	64,56	0,34	69,90	0,78	69,90
12,44	94,90	11,49	94,90	0,34	96,84	1,57	96,84
Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
6,24	16,02	3,40	16,02	1,94	22,8	8,18	22,8
17,15	46,84	17,85	46,84	15,48	48,5	18,00	48,5
27,30	77,84	28,48	77,43	24,20	73,4	25,40	73,4
44,50	96,12	50,15	96,12	43,50	97,2	70,00	97,2
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
5,86	21,6	8,11	21,6	1,82	30,8	3,82	30,8
14,65	44,9	22,90	44,9	9,60	58,3	21,00	58,3
26,40	71,6	34,80	71,6	18,40	89,4	57,32	89,4
57,80	96,0	84,50	96,0				
Nitrozellulosefolie							
1,03	21,6						
10,32	45,1						
18,56	77,7						
29,40	95,5						

j) $CHCl_3$

Standardzellulose		Gereinigte Ramiefasern		Viskosekunstseide		Cellophan
0,92	20,5	1,33	20,5	0,00	19,6	
1,10	46,5	1,33	46,5	0,00	43,9	Keine Sorption
1,10	75,2	1,33	75,2	0,59	93,9	
1,10	88,8	1,33	88,8			
Faserige Triazetylzellulose		Unlösliche Triazetylzellulose		Pulvrige Triazetylzellulose		Diazetylzellulose	
6,32	18,1	6,48	18,1	2,17	20,8	10,15	20,8
27,66	42,7	27,43	42,7	13,03	43,3	21,32	43,3
43,46	65,7	44,39	65,7	38,08	71,3	34,03	71,3
87,78	92,9	95,88	92,9	78,20	92,9	79,22	92,9
Triazetylzellulosefolie		Diazetylzellulosefolie		Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.)		Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.)	
1,25	19,9	0,90	19,9	0,00	21,9	0,00	21,9
26,69	47,9	28,51	48,0	0,79	45,3	0,95	45,3
46,26	66,7	47,96	66,7	1,57	68,6	1,90	68,6
125,42	92,9	113,22	92,9	3,93	92,9	5,70	92,9

Tabelle IIa.

Art der Probe / Flüssigk.	Standard-zellulose	Gereinigte Ramie-fasern	Cellophan	Viskose-kunstseide	Unlösliche Triazetyl-zellulose	Faserige Triazetyl-zellulose	Pulverige Triazetyl-zellulose	Diazetyl-zellulose	Triazetyl-zellulose-folie	Diazetyl-zellulose-folie	Nitro-zellulose (N=13,53%)	Nitro-zellulose (N=9,91%)	Nitro-zellulose-folie
H_2O	12,37 (1) 3	— (1)	36,11 (1) 2	39,00 (1) 1	5,82 (5) 7	2,77 (6) 8	—	12,30 (1) 4	—	—	5,55 (2) 6	8,88 (2) 5	—
CH_3OH	1,87 (2) 9	1,87 (2) 10	9,99 (2) 4	0,94 (3) 11	10,36 (1) 3	8,62 (2) 6	13,11 (7) 1	7,96 (4) 7	10,46 (1) 2	9,35 (2) 5	4,99 (3) 8	9,18 (1) 6	—
C_2H_5OH	1,09 (3) 7	0,65 (5) 8	0,00 (4) 10	— (4) 9	2,93 (6) 5	4,34 (5) 3	4,23 (3) 4	7,60 (5) 1	2,06 (4) 6	4,40 (4) 2	— (4)	— (4)	—
C_3H_7OH	0,33 (5) 10	0,33 (6) 11	0,00 (5) 13	0,25 (5) 12	1,08 (8) 7	1,09 (7) 5	2,96 (5) 2	3,83 (7) 1	0,83 (7) 9	1,08 (5) 6	0,92 (6) 8	1,61 (6) 3	0,58 (3) 4
C_4H_9OH	0,00 (9) 10	0,00 (9) 11	0,00 (9) 13	0,00 (9) 12	0,81 (9) 3	0,49(10) 7	1,08 (8) 2	1,85(10) 1	0,34 (8) 8	0,67 (7) 6	0,67 (7) 5	0,67 (8) 4	0,27 (4) 9
$C_2H_5OC_2H_5$	0,24 (6) 11	0,84 (4) 7	0,34 (3) 10	0,20 (6) 12	2,55 (7) 2	0,94 (8) 4	1,45 (7) 3	3,55 (8) 1	0,88 (6) 6	0,55 (8) 9	0,62 (8) 8	0,88 (7) 5	0,20 (6) 13
CH_3COCH_3	0,08 (8) 11	0,08 (8) 12	0,00 (6) 13	1,17 (2) 10	6,71 (3) 7	7,24 (3) 5	6,37 (2) 8	7,15 (6) 6	3,39 (3) 9	8,53 (3) 3	10,50 (1) 2	8,48 (3) 4	13,40 (1) 1
CH_3COOH	0,23 (7) 10	0,17 (7) 1	0,00 (7) 13	0,09 (7) 12	8,33 (2) 5	12,49 (1) 2	3,17 (4) 6	11,24 (2) 3	9,16 (2) 4	12,58 (1) 1	1,58 (5) 9	2,50 (5) 7	1,67 (2) 8
C_6H_6	0,00(10) 10	0,00(10) 11	0,00(10) 13	0,00(10) 12	0,38(10) 4	0,58 (9) 3	0,59 (9) 2	2,18 (9) 1	0,32 (9) 7	0,27 (9) 8	0,35 (9) 6	0,36 (9) 5	0,26 (5) 9
$CHCl_3$	0,76 (4) 7	1,11 (3) 5	0,00 (8) 13	0,04 (8) 12	6,12 (4) 2	5,87 (4) 3	1,76 (6) 4	8,38 (3) 1	1,05 (5) 6	0,75 (6) 8	0,29(10) 10	0,34(10) 9	— (7) 11

Tabelle IIb.

H_2O	55,95 (1) 4	— (1) 5	118,90 (1) 2	160,02 (1) 1	33,30 (5) 8	31,64 (5) 9	47,18 (5) 6	61,06 (1) 3	—	—	15,54 (4) 10	34,96 (4) 7	—
CH_3OH	23,57 (2) 11	28,57 (2) 10	39,96 (2) 9	41,68 (2) 8	53,85 (3) 3	46,99 (4) 7	51,51 (4) 5	50,26 (4) 6	52,45 (4) 4	64,94 (4) 1	15,77 (3) 13	59,63 (3) 2	— (3) 12
C_2H_5OH	10,25 (4) 7	8,25 (4) 8	0,00 (6) 9	— (4)	32,47 (6) 2	29,75 (6) 4	29,43 (6) 5	31,60 (6) 3	23,03 (6) 6	33,66 (5) 1	— (5)	— (5)	—
C_3H_7OH	1,42 (6) 12	1,66 (6) 11	0,00 (7) 13	2,00 (5) 10	21,56 (8) 2	20,15 (8) 3	13,99 (7) 6	18,25 (7) 4	15,82 (7) 5	32,13 (6) 1	2,41 (8) 9	11,65 (6) 7	2,41 (7) 9
C_4H_9OH	0,00 (9) 10	0,00 (9) 10	0,00 (9) 10	0,00 (9) 10	9,72(10) 2	6,75(10) 5	3,37(10) 6	8,50(10) 4	9,04 (9) 3	12,69 (8) 1	1,08(10) 8	1,25(10) 7	0,94 (8) 10
$C_2H_5OC_2H_5$	0,50 (8) 13	0,84 (8) 11	1,74 (4) 10	0,72 (6) 12	12,89 (9) 2	12,89 (9) 3	8,57 (8) 6	9,85 (9) 4	9,40 (8) 5	15,77 (7) 1	3,78 (6) 9	7,33 (7) 7	6,41 (4) 8
CH_3COCH_3	3,65 (5) 10	2,10 (5) 12	0,50 (5) 13	2,24 (3) 11	53,75 (4) 6	50,99 (3) 8	52,37 (3) 7	48,24 (5) 9	52,96 (3) 5	70,63 (3) 4	123,2 (1) 3	141,3 (1) 2	143,0 (1) 1
CH_3COOH	17,91 (3) 10	17,07 (3) 11	2,33 (3) 12	0,57 (7) 13	69,55 (2) 5	63,72 (2) 6	59,97 (1) 7	74,96 (1) 4	77,46 (2) 3	111,2 (1) 1	31,23 (2) 9	95,78 (2) 2	42,48 (2) 8
C_6H_6	0,00(10) 10	0,00(10) 10	0,00(10) 10	0,00(10) 10	26,52 (7) 2	27,42 (7) 1	3,78 (9) 6	14,09 (8) 4	26,27 (5) 3	9,87 (9) 5	1,28 (9) 9	2,56 (9) 7	2,43 (5) 8
$CHCl_3$	0,92 (7) 11	1,11 (7) 10	0,00 (8) 13	0,46 (8) 12	74,55 (1) 3	69,11 (1) 4	59,06 (2) 6	59,47 (3) 5	94,24 (1) 1	86,70 (2) 2	2,93 (7) 8	4,17 (8) 7	— (6) 9

der Oberfläche bestimmt wird, aber diese Benetzbarkeit ihren Ursprung auch wieder in den intermolekularen Bindungskräften an der Grenzfläche, also im primären Faktor des Sorptionsvorganges hat. Es ist im allgemeinen zu vermuten, wie auch Sheppard u. a.[2]) gemeint haben, daß bei sehr niedrigem Dampfdruck der durch den primären Faktor verursachte Dampfaufnahmevorgang am stärksten hervortritt, im Gegensatz zu dem Aufnahmevorgang bei dem sehr hohen, dem Sättigungspunkt nahen Dampfdruck, wobei dann die Kapillarkondensation die ausschlaggebende Rolle spielt.

Aus den Ergebnissen in Tabelle II lassen sich als allgemein gültige Regel die folgenden Tatsachen herausgreifen:

1. Die Hydratzellulose (Viskoseseide oder Cellophan), die im Vergleich mit normaler Zellulose viel stärkere Hygroskopizität zeigt, weist gegenüber Dämpfen organischer Flüssigkeiten im allgemeinen kleineres Sorptionsvermögen auf.

Diese Tendenz sieht man um so deutlicher, je kleiner der rel. Dampfdruck wird. Ein derartiges Verhalten der beiden Zellulosearten muß wohl primär der durch intermizellare Strukturveränderung oder durch die nach Hess u. a.[3]) anzunehmende Herauslösung der intermizellaren nichtzelluloseartigen Kittsubstanzen verursachten Veränderung der oben genannten intermolekularen Bindungskräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv zugeschrieben werden.

Dabei muß man aber auch den oben besprochenen sekundären Faktor für das Zustandekommen des Sorptionsvorgangs berücksichtigen, indem man demzufolge anzunehmen hat, daß die bei Zellulosefasern mikroskopisch beobachteten Streifen, Interfibrillenräume und andere größere oder kleinere Kanälchen bei der Hydratzellulosebildung verloren gehen und bei einer derartigen regenerierten Zellulose die intermizellaren Räume nur teilweise erhalten bleiben, von denen ein Teil, wie Frey[4]) darauf hingewiesen hat, unter Zusammentreten der Molekeln auf der Mizellaroberfläche schon verschwunden ist.

Also könnte man erwarten, daß wegen dieser dichten Struktur der regenerierten Zellulose der Diffusionsvorgang der Dämpfe in das innere Gerüst stark behindert und die Sorptionsgeschwindigkeit verlangsamt wird.

So wäre es möglich, daß bei der regenerierten Zellulose, besonders bei niedrigem rel. Dampfdruck, zur Erreichung des Sorptionsgleichgewichts eine erheblich lange Zeit erforderlich ist, so daß bei den gewöhnlichen Bedingungen der Sorptionsversuche, wobei das Sorptionsgleichgewicht als vollendet gilt, wenn im Laufe von 1—2 Stunden die Sorptionsmenge unverändert bleibt, eine niedrigere Dampfaufnahme resultiert.

Der Grund dafür, daß bei dem hohen, dem Sättigungspunkt nahen rel. Dampfdruck der Unterschied dieser beiden Zellulosearten nicht so deutlich hervortritt, könnte also darauf zurückgeführt werden, daß bei hohem Dampfdruck die Sorption schneller verläuft, d. h. das Sorptionsgleichgewicht schneller erreicht ist.

Die stärkere Hygroskopizität der Hydratzellulose im Vergleich mit der nativen Zellulose spricht vermutlich für eine stärkere elektrostatische Anziehung von Wasserdipolen durch die stärker polare Hydratzellulose, d. h. ihre vergrößerte Hydratationsfähigkeit, was man aus dem ziemlich hohen ζ-Potential[5]) der Hydratzellulose gleich nach dem Eintauchen der Probe in Wasser nach der Theorie[6]) des einen der Verfasser folgern kann.

2. Die Zellulosederivate in Form von Film zeigen im allgemeinen im Vergleich mit den in pulveriger bzw. faseriger Form bei niedrigen relativen Dampfdrucken eine geringere Fähigkeit zur Aufnahme von Dämpfen organischer Flüssigkeiten, während sie dagegen bei hohen relativen Dampfdrucken höhere Sorptionsfähigkeit zeigen.

Auch diese Tatsache kann man durch die Hypothese gut erklären, die zur Erklärung des Unterschiedes der beiden Zellulosearten oben vorgeschlagen wurde.

Da in den Lösungen von Zellulosederivaten in organischen Lösungsmitteln sogar eine teilweise Aufteilung der Mizelle in einzelne Hauptvalenzketten anzunehmen ist[7]), so ist zu vermuten, daß bei den aus derartigen Lösungen regenerierten Zellulosederivaten nicht nur die bei den faserigen bzw. pulverigen Proben noch vorhandenen Kapillarräume, sondern auch sogar die noch feineren intermizellaren Räume — mindestens teilweise — verloren gehen, indem bei der Filmbildung durch Zusammenfügung der schon aufgeteilten Faden-

[2]) S. E. Sheppard und P. T. Newsome, Ind. Engng. Chem. **26**, 285 (1934).

[3]) I. Sakurada und K. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1174 (1931); M. Luedtke, Biochem. Z. **233**, 1 (1931); K. Hess und Ljubitch, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1460 (1928); K. Hess und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. B **5**, 161 (1929).

[4]) A. Frey-Wyssling, Protoplasma **27**, 409 (1937).

[5]) K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. Japan **7**, 15 (1931).

[6]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936).

[7]) J. R. Katz und Samwell, Naturwiss. **16**, 592 (1928); Zocher und Stiebel, Z. physik. Chem. Abt. A **147**, 401 (1930).

molekeln oder durch Zusammenkleben der an den noch erhalten gebliebenen Kettenaggregaten herausragenden Molekeln eine noch dichtere Struktur resultiert. So muß auch dabei wie im obengenannten Falle wegen dieser dichten Struktur der Filme zur Erreichung des Sorptionsgleichgewichts eine erheblich längere Zeit, besonders bei niedrigen relativen Dampfdrucken, erforderlich sein, so daß unter gewöhnlichen Bedingungen bei den Sorptionsversuchen aus demselben Grunde, wie oben angegeben, ein kleinerer Wert der Sorptionsmenge beobachtet wird. Bei dem hohen, dem Sättigungspunkt nahen Dampfdruck ist aber zu erwarten, wie oben erwähnt wurde, daß das Sorptionsgleichgewicht schneller erreicht ist.

Den Grund dafür, daß das Sorptionsvermögen der in Filmform regenerierten Zellulosederivate im Vergleich mit dem der in Faser- bzw. Pulverform befindlichen bei hohem, dem Sättigungspunkt nahen Dampfdruck höher ist, wobei man anzunehmen hat, daß die Sorptionsmenge nach Eintritt des Sorptionsgleichgewichtes beobachtet wurde, könnte man wahrscheinlich darauf zurückführen, daß auch bei völlig getrocknetem Film eine Spur der bei der Herstellung der Filme gebrauchten Lösungsmittel Azeton oder Alkohol übrig ist, durch deren Anwesenheit das Sorptionsvermögen vergrößert wird, da sie zu Dämpfen verwandter organischer Flüssigkeiten starke Affinität haben.

In diesem Zusammenhang ist nun die Tatsache von großem Interesse, daß das Sorptionsvermögen eines Films auch bei niedrigem Dampfdruck gegenüber demjenigen Lösungsmittel besonders stark ist — stärker noch als das entsprechende Präparat in Faser- bzw. Pulverform —, welches bei der Herstellung des Films oder bei der Esterifizierung der Zellulose gebraucht wurde, welches folglich möglicherweise auch in dem getrockneten Film noch übrig ist (wie z. B. Azeton oder Essigsäure beim Azetatfilm oder Azeton beim Nitrozellulosefilm).

Dies spricht für die großen intermolekularen Bindungskräfte solcher stark polaren, also leicht assoziierbaren Molekeln untereinander.

3. Die Sorptionsfähigkeit von Zellulosederivaten ist nicht immer ihrer Lösbarkeit symbat. So ist z. B. das Sorptionsvermögen für Chloroform bei dem in Chloroform unlöslichen Triazetat im Vergleich zu dem bei dem darin löslichen Triazetat eher größer, und das für Azeton bei azetonlöslichem Diazetat eher kleiner verglichen mit dem des darin unlöslichen Azetats.

Diesen Befund könnte man vielleicht darauf zurückzuführen, daß sich an dem Lösungsvorgang der hochpolymeren organischen Naturstoffe viele sekundäre Faktoren beteiligen, die mit dem primären Faktor des Sorptionsvorganges nicht in direktem Zusammenhang stehen (z. B. Auflockerung der Gelstruktur unter Überwindung der Gitterkräfte, Brown'sche Bewegung der dispersen Teilchen usw.). Anderseits muß man auch den Umstand in Betracht ziehen, daß in dem Augenblick, in dem ein lyophiles Gel mit dem Dampf der Flüssigkeit, zu der das Gel eine sehr starke Lyophilität zeigt, in Berührung kommt, nur seine Oberflächenschicht so stark solvatisiert wird, daß dort eine gelatinierte Haut entsteht, die die Diffusion der Dämpfe in die innere Struktur des Gels verlangsamt. Ein solches Phänomen beobachtet man oft bei einer grobkörnigen Probe eines Zellulosederivats am Anfang des Lösungsvorganges (z. B. in Azeton).

Oben haben wir an Hand von Beispielen erläutert, wie der Sorptionsvorgang hochpolymerer organischer Naturstoffe durch sekundäre Faktoren (wie z. B. makroskopische Gestalt bzw. innere Struktur der Probe, Verunreinigungen usw.), die mit dem durch Oberflächenaktivität verursachten primären Faktor des Sorptionsvorganges nicht in direktem Zusammenhang stehen, bestimmt wird.

Nun wollen wir die Beziehung zwischen dem Sorptionsvorgang jeder Probe für Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten und den verschiedenen physikalischen Konstanten dieser Flüssigkeiten untersuchen und nach den Eigenschaften der Flüssigkeiten fragen, die im Zusammenhang mit dem primären Faktor des Sorptionsvorganges, also der Solvatation stehen.

Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, läßt sich schwerlich irgend eine deutliche direkte Beziehung zwischen den physikalischen Konstanten dieser Flüssigkeiten und dem Verhalten der Probe bei der Sorption der Dämpfe ersehen.

Einer der Gründe dafür ist vermutlich in dem Umstand zu suchen, daß sich an dem Sorptionsvorgang so viele Faktoren beteiligen, deren jeder einzeln irgendwelche Einflüsse darauf ausüben muß, so daß eine deutliche Tendenz dieser Einflüsse nicht zum Vorschein kommt.

Wenn aber bei niedrigerem, d. h. bei 20proz. rel. Dampfdruck, wobei die Oberflächenaktivität die entscheidende Rolle spielt, die Sorptionsmenge mit den dielektrischen Eigenschaften, besonders dem Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$, P oder ε in Beziehung gebracht wird, so scheinen irgendwelche Zusammenhänge vorhanden zu sein (siehe Tabelle IV).

Tabelle III.

Art der Flüssigkeit	Molekulargewicht (M.)	Siedepunkt (° C)	Verdampfungswärme in Joule/g	Spez. Gew. (d_{20})	Molekular-Volumen $\frac{M}{d_{20} \cdot N}$ (.10^{23}) ccm	Oberflächenspannung (γ_{20})	Dampfdruck in mm Hg
H_2O	18,016	100	2258,0	0,9982	2,98	72,75	31,82
CH_3OH	32,031	64,4	1100,0	0,792	6,68	22,61	157,4
C_2H_5OH	46,046	78,32	855,0	0,789	9,631	22,27	78,8
C_3H_7OH	60,062	97,19	688,0	0,804	12,33	23,80	27,6
C_4H_9OH	74,077	117,71	591,3	0,810	15,09	24,06	9,52
$C_2H_5OC_2H_5$	74,077	34,6	351,0	0,714	17,12	17,01	647,3
CH_3COCH_3	58,046	56,10	521,0	0,791	12,11	23,7	282,7
C_6H_6	78,046	80,25	394,8	0,878	14,67	28,88	117,5
CH_3COOH	60,031	118,5	405,0	1,049	9,44	27,63	20,6
$CHCl_3$	119,3	61,2	247,0	1,489	13,23	27,24	246,0

Tabelle IV.

	ε	P	μ	(S	T(°C)	A)	V	$\left(\frac{\mu}{V}\right)$	Nr.
H_2O	81,5	64	1,7	(C_6H_6	25	Williams[1])	2,98	5,71	1a
		82	1,9	(Dioxan	25	Williams[2])		6,38	1b
CH_3OH	33,7	65,2	1,64	(C_6H_6	10—60	Stranathan[3])	6,68	2,46	2a
		55,3	1,50	(C_6H_6	—	Velasco[4])		2,25	2b
		—	1,68	(C_6H_6	22	Wolf[5])		2,52	2c
C_2H_5OH	25,7	73,5	1,63	(CCl_4	25	Williams[6], [7])	9,63	1,69	3a
		—	1,74	(C_6H_6	10—60	Stranathan[3])		1,81	3b
$C_4H_9OH_9$	17,8	86,3	1,74	(C_6H_6	20—70	Smyth[8])	15,09	1,15	4a
		90,5	1,81	(Dioxan	25	Smyth[9])		1,20	4b
		—	1,71	(C_6H_6	22	Wolf[5])		1,13	4c
		—	1,62	(C_6H_6	—	Ghosh[10])		1,07	4d
$C_2H_5OC_2H_5$	4,34	50,6	1,24	(CCl_4	25	Williams[6])	17,12	0,724	5a
		54,5	1,22	(C_6H_6	25	Williams[7], [11])		0,712	5b
CH_3COCH_3	21,3	170	2,70	(CCl_4	25	Williams[6], [7])	12,11	2,23	6a
		—	2,81	(Toluol	26	Hassel[12])		2,32	6b
		175,7	2,76	(C_6H_6	—	Donle[13])		2,28	6c
C_6H_6	2,83	26,7	0,06	(CCl_4	25	Williams[7])	14,67	0,041	7a
		28,5	0,09	(CS_2	25	Williams[14])		0,061	7b
CH_3COOH	7,10	22	0,60	(Hexan	10	Piekara[15])	9,44	0,635	8a
		55	1,42	(Gas	25	Zahn[16])		1,503	8b
		—	1,23	Äther	25	Higashi[17])		1,302	8c
$CHCl_3$	5,0	47,5	1,10	(C_6H_6	25	Williams[11])	13,23	0,831	9a
		49,8	1,15	(CCl_4	25	Williams[6])		0,869	9b

S = das Lösungsmittel, in dem die Bestimmung ausgeführt wurde.
T = die Temperatur oder der Temperaturbereich in ° C. A = Literatur.

[1]) J. W. Williams, Physik. Z. **29**, 271, 683.
[2]) J. W. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1831, 1838.
[3]) J. D. Stranathan, Physic. Rev. **31**, 156, 653.
[4]) M. Valesco, Anal. Fisik. Quim. **28**, 1228.
[5]) K. L. Wolf und W. J. Gross, Z. physik. Chem. Abt. B. **14**, 305.
[6]) I. Krchma und J. W. Williams, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2408.
[7]) J. W. Williams, Physik. Z. **29**, 174.
[8]) C. P. Smyth und W. N. Stoops, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3312.
[9]) C. P. Smyth und W. S. Walls, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2115.
[10]) P. N. Ghosh, Nature **123**, 413.
[11]) L. W. Williams und I. Krchma, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1676.
[12]) O. Hassel und A. H. Uhl, Z. physik. Chem. Abt. B. **8**, 187.
[13]) H. Fuchs und H. L. Donle, Z. physik. Chem. Abt. B. **22**, 1.
[14]) J. W. Williams und E. F. Ogg, J. Amer. chem. Soc. **50**, 94
[15]) A. Piekara, C. R. Acad. Sci. **198**, 1018.
[16]) C. T. Zahn, Physic. Rev. **38**, 521.
[17]) Higashi, Bull. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **12**, 771.

Tabelle V (A, B).

A. Standardzellulose.

	Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens bei 20proz. rel. Dampfdruck	Ordnung nach Größe	Nr.	$\varepsilon-21\left(\frac{\mu}{D}\right)^4$	Ordnung nach Größe	$(\varepsilon-21)\,P^{1,8}\cdot 10^{-3}$	Ordnung nach Größe
H_2O	12,37	(1)	1a	786,5	(1)	107,87	(1)
			1b	1229,5		168,49	
CH_3OH	1,87	(2)	2a	13,76	(2)	23,42	(2)
			2b	9,62		17,41	
			2c	15,15		—	
C_2H_5OH	1,09	(3)	3a	1,49	(4)	10,75	(6)
			3b	1,96		—	
C_4H_9OH	0,00	(8)	4a	0,32	(8)	9,97	(7)
			4b	0,37		11,27	
			4c	0,29		—	
			4d	0,24		—	
$C_2H_5OC_2H_5$	0,24	(5)	5a	1,06	(6)	23,27	(3)
			5b	0,99		22,16	
CH_3COCH_3	0,08	(7)	6a	0,35	(7)	3,10	(9)
			6b	0,41		3,29	
			6c	0,38		3,86	
C_6H_6	0,00	(9)	7a	0,00	(9)	6,72	(8)
			7b	0,00		7,55	
CH_3COOH	0,23	(6)	8a	0,32	(3)	3,63	(5)
			8b	9,98		18,86	
			8c	5,62		—	
$CHCl_3$	0,76	(4)	9a	1,53	(5)	16,68	(4)
			9b	1,82		18,16	

B. Viskosekunstseide

	Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens bei 20 proz. rel. Dampfdruck	Ordnung nach Größe	Nr.	$\varepsilon-15\left(\frac{\mu}{V}\right)^4$	Ordnung nach Größe	$(\varepsilon-15)\,P^{1,8}\cdot 10^{-3}$	Ordnung nach Größe
H_2O	39,00	(1)	1a	866,3	(1)	118,70	(1)
			1b	1359,2		185,20	
CH_3OH	0,94	(3)	2a	20,28	(2)	34,48	(3)
			2b	14,18		25,64	
			2c	22,33		—	
C_2H_5OH	—		3a	3,39		24,47	
			3b	4,46		—	
C_4H_9OH	0,00	(7)	4a	0,275	(7)	8,55	(7)
			4b	0,325		9,86	
			4c	0,255		—	
			4d	0,206		—	
$C_2H_5OC_2$	0,20	(4)	5a	0,677	(6)	15,00	(4)
			5b	0,632		14,28	
CH_3COCH_3	1,17	(2)	6a	7,29	(3)	65,14	(2)
			6b	8,56		69,17	
			6c	7,97		81,44	
C_6H_6	0,00	(8)	7a	0,00	(8)	4,50	(8)
			7b	0,00		5,06	
CH_3COOH	0,09	(5)	8a	0,181	(4)	2,06	(5)
			8b	5,67		10,72	
			8c	3,19		—	
$CHCl_3$	0,04	(6)	9a	0,954	(5)	10,43	(6)
			9b	1,04		11,35	

Einer der Verfasser (Kanamaru) hat mit anderen Mitarbeitern früher gefunden[8]), daß für das ζ-Potential von Glas gegenüber den Gemischen Dioxan—H_2O, Äthylalkohol—H_2O und Azeton—H_2O verschiedener Zusammensetzungen die Gleichung $\zeta = K\,(D_L—D_S)\cdot P^m$ gilt, worin D_L die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase, D_S die der festen Phase (also des Glases), P die gesamte Polarisation des Flüssigkeitsgemisches, K sowie m eine Konstante bedeuten. In einer anderen Arbeit[9]) haben sie an Hand experimenteller Ergebnisse die Beziehungen zwischen dem ζ-Potential in vielen verschiedenen organischen Flüssigkeiten und den dielektrischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe statisch betrachtet und daraus eine empirische Gleichung $\zeta = K\,(D_L—D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n$ erhalten, in der μ das Dipolmoment, V das Molekularvolumen der Flüssigkeit und K sowie n eine Konstante bedeuten.

Wenn nun der zum ζ-Potential in einem bestimmten Verhältnis stehende Wert $(D_L—D_S)\cdot P^m$ oder $(D_L—D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n$ berechnet wird, indem man für D_S den jeder Probe entsprechenden hypothetischen Wert, für $m = 1{,}8$ und für $n = 4$ einsetzt und die Reihenordnung nach der Größe der so berechneten Werte mit der des Sorptionsvermögens jeder der Proben gegenüber verschiedenen Flüssigkeiten vergleicht, so sieht man, wie aus Tabelle $V_{A—F}$ hervorgeht, eine schöne Parallelität zwischen diesen beiden Reihen mit nur wenigen Ausnahmen.

Obwohl es zu gewagt ist anzunehmen, daß der Wert $(D_L—D_S)\cdot P^m$ oder $(D_L—D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n$ das wahre ζ-Potential ausdrückt, da die Beziehung

[8]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 294 (1938), Untersuchungen über das elektrokinetische Potential II. Über das elektrokinetische Potential an den Grenzflächen Glas/Äthylalkohol—H_2O und Glas/Azeton—H_2O.

[9]) K. Kanamaru und T. Takada, J. Soc. Chem. Ind. Japan (im Druck).

Tabelle V (C, D).

C. Nitrozellulose (N = 13,53 Proz.).

	Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens bei 20proz. rel. Dampfdruck	Ordnung nach Größe	Nr.	$\frac{\varepsilon-5}{\varepsilon}\left(\frac{\mu}{V}\right)^4$	Ordnung nach Größe	$(\varepsilon-5)\,p1.8\cdot10^{-3}$	Ordnung nach Größe
H_2O	5,55	(2)	1a	997,0	(1)	136,40	(2)
			1b	1554,0		213,05	
CH_3OH	4,99	(3)	2a	31,12	(2)	52,92	(3)
			2b	21,80		39,35	
			2c	34,30		—	
C_2H_5OH	—	—	3a	6,56	—	47,34	—
			3b	8,64		—	
C_4H_9OH	0,67	(5)	4a	1,26	(5)	39,09	(4)
			4b	1,49		45,10	
			4c	1,17		—	
$C_2H_5OC_2H_5$	0,62	(6)	5a	0,044	(6)	0,98	(6)
			5b	0,041		0,93	
CH_3COCH_3	0,50	(1)	6a	18,92	(3)	168,54	(1)
			6b	22,19		178,97	
			6c	20,65		209,99	
C_6H_6	0,35	(7)	7a	0,00	(7)	0,81	(7)
			7b	0,00		0,91	
CH_3COOH	1,58	(4)	8a	0,048	(4)	0,55	(5)
			8b	1,505		2,85	
			8c	0,847		—	
$CHCl_3$	0,29	(8)	9a	0,00	(8)	0,00	(8)
			9b	0,00		0,00	

D. Nitrozellulose (N = 9,91 Proz.).

	Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens bei 20proz. rel. Dampfdruck	Ordnung nach Größe	Nr.	$\frac{\varepsilon-14}{\varepsilon}\left(\frac{\mu}{V}\right)^4$	Ordnung nach Größe	$(\varepsilon-14)\,p1.8\cdot10^{-3}$	Ordnung nach Größe
H_2O	8,88	(2)	1a	880,1	(1)	120,15	(1)
			1b	1372,2		787,99	
CH_3OH	9,18	(1)	2a	21,37	(2)	36,25	(3)
			2b	14,95		26,99	
			2c	23,54		—	
C_2H_5OH	—	—	3a	3,71	—	26,79	—
			3b	4,88		—	
C_4H_9OH	0,67	(6)	4a	0,37	(7)	11,61	(5)
			4b	0,44		13,38	
			4c	0,34		—	
$C_2H_5OC_2H_5$	0,88	(5)	5a	0,62	(6)	13,58	(4)
			5b	0,57		13,00	
CH_3COCH_3	8,48	(3)	6a	8,45	(3)	75,47	(2)
			6b	9,92		80,01	
			6c	9,23		94,02	
C_6H_6	0,36	(7)	7a	0,00	(8)	0,41	(8)
			7b	0,00		0,46	
CH_3COOH	2,50	(4)	8a	0,158	(4)	1,80	(7)
			8b	4,95		9,36	
			8c	2,79		—	
$CHCl_3$	0,34	(8)	9a	0,86	(5)	9,39	(6)
			9b	1,03		10,22	

$\zeta = K\,(D_L - D_S)\cdot P^m$ oder $\zeta = K\,(D_L - D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n$ nur die aus den Ergebnissen für einige Systeme statisch erhaltene Gleichung darstellt, und zwar so, daß der von uns für die obengenannten Systeme früher erhaltene Wert von $m = 1{,}5$ war und n einen für jede homologe Reihe speziellen Wert zeigte, so kann man doch annehmen, daß ein solcher Wert eine dem ζ-Potential symbate Größe vorstellt.

In der Tat erkennt man, wie aus Tabelle VI ersichtlich ist, eine schöne Symbasie zwischen den sowohl von Gortner wie von Kanamaru und Ueno erhaltenen Werten für das ζ-Potential der Zellulose und Nitrozellulose gegenüber einigen organischen Flüssigkeiten und den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werten für die Sorptionsmengen dieser Proben gegenüber den betreffenden Flüssigkeiten.

Die zur Errechnung von $(D_L - D_S)\cdot P^m$ oder $(D_L - D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n$ benutzten Werte von D_S lauten wie folgt:

Standardzellulose	21
Viskoseseide	15
Nitrozellulose (N=13,53%)	5
Nitrozellulose (N= 9,91%)	14
Triazetylzellulose	19
Diazetylzellulose	20

Wenn die Annahme richtig wäre, daß der Wert $(D_L - D_S)\cdot P^m$ oder $(D_L - D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n$ ein direktes Maß für das ζ-Potential bedeutet, so müßte der oben angegebene Wert D_S die Dielektrizitätskonstante für die betreffende Probe darstellen. Im Vergleich dazu sind aber die bisher bekannten Werte der Dielektrizitätskonstanten von Zellulose und ihren Derivaten viel kleiner[10]); sie betragen nämlich gewöhnlich 4—8. Dies zeigt, daß die obengenannte Annahme nicht streng richtig ist.

Es ist aber sehr interessant, daß die oben angegebenen Zahlen die der von vielen angenom-

[10]) Vgl. International Critical Tables, Vol. II, 310 (1927).

Tabelle V (E, F).

E. Triazetylzellulose.

	Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens bei 20proz. rel. Dampfdruck	Ordnung nach Größe	Nr.	$\frac{\varepsilon-19}{\varepsilon}\left(\frac{\mu}{V}\right)^4$	Ordnung nach Größe	$(\varepsilon-19)\,p1.8\cdot10^{-8}$	Ordnung nach Größe
H_2O	5,82	(5)	1a	814,2	(1)	111,44	(1)
			1b	1269,3		174,06	
CH_3OH	10,36	(1)	2a	15,96	(2)	27,11	(2)
			2b	11,16		20,15	
			2c	17,57		—	
C_2H_5OH	2,93	(6)	3a	2,13	(5)	15,32	(7)
			3b	2,80		—	
C_4H_9OH	0,81	(8)	4a	0,12	(8)	3,66	(9)
			4b	0,14		4,22	
			4c	0,11		—	
			4d	0,09		—	
$C_2H_5OC_2H_5$	2,55	(7)	5a	0,91	(7)	20,61	(4)
			5b	0,85		19,62	
CH_3COCH_3	6,71	(3)	6a	2,64	(4)	23,78	(3)
			6b	3,10		25,25	
			6c	2,87		29,62	
C_6H_6	0,38	(9)	7a	0,00	(9)	5,99	(8)
			7b	0,00		6,74	
CH_3COOH	8,33	(2)	8a	0,27	(3)	3,11	(5)
			8b	8,52		16,15	
			8c	4,79		—	
$CHCl_3$	6,12	(4)	9a	1,34	(6)	14,60	(6)
			9b	1,60		15,89	

F. Diazetylzellulose.

	Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens bei 20proz. rel. Dampfdruck	Ordnung nach Größe	Nr.	$\frac{\varepsilon-20}{\varepsilon}\left(\frac{\mu}{V}\right)^4$	Ordnung nach Größe	$(\varepsilon-20)\,p1.8\cdot10^{-8}$	Ordnung nach Größe
H_2O	12,30	(1)	1a	798,2	(1)	109,65	(1)
			1b	1249,9		171,28	
CH_3OH	7,96	(4)	2a	14,82	(2)	25,62	(2)
			2b	10,32		18,78	
			2c	17,32		—	
C_2H_5OH	7,60	(5)	3a	1,81	(4)	13,04	(7)
			3b	2,38		—	
C_4H_9OH	1,85	(9)	4a	0,22	(8)	6,72	(9)
			4b	0,26		7,75	
			4c	0,20		—	
			4d	0,16		—	
$C_2H_5OC_2H_5$	3,55	(7)	5a	0,99	(7)	21,96	(3)
			5b	0,93		20,91	
CH_3COCH_3	7,15	(6)	6a	1,51	(6)	13,44	(6)
			6b	1,77		14,27	
			6c	1,65		16,74	
C_6H_6	2,18	(8)	7a	0,00	(9)	6,35	(8)
			7b	0,00		7,13	
CH_3COOH	11,24	(2)	8a	0,30	(3)	3,37	(4)
			8b	9,23		17,50	
			8c	5,19		—	
$CHCl_3$	8,38	(3)	9a	1,43	(5)	15,65	(5)
			9b	1,71		17,03	

Tabelle VI.

Art des Lösungsmittels	Zellulose ζ-Potential in MV.	Zellulose Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens	Zellulose Ordnung n. Größe	Nitrozellulose ζ-Potential in MV.	Nitrozellulose Sorptionsmenge in Mol pro 10 kg Adsorbens	Nitrozellulose Ordnung n. Größe
H_2O	— 61,2*)	12,37	(1)	— 106,60**)	5,55	(1)
CH_3OH	— 55,3***)	1,87	(2)	—	4,99	(2)
C_2H_5OH	— 19,9***)	1,09	(3)	— 40,38**)	—	(3)
C_3H_7OH	± 17,1***)	0,33	(4)	—	0,92	(4)
$C_2H_5OC_2H_5$	—	0,24	(5)	— 0,013**)	0,62	(5)
C_6H_6	± 0 ***)	0,00	(6)	— 0,0002**)	0,35	(6)

*) Dieser Wert ist der des ζ-Potentials gleich nach dem Eintauchen der völlig ausgetrockneten Probe in Wasser. K. Kanamaru und K. Shimura, J. Soc. chem. Ind. **35**, 815 (1932).

) K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79 77 (1937).

***) W. M. Martin und R. S. Gortner, J. physic Chem. **34**, 1509 (1930).

menen Polaritäts-Ordnung für Zellulosesubstanzen entsprechende Größenordnung zeigen; so ist z. B. der D_S-Wert von Zellulose am größten, der der Zelluloseester im allgemeinen kleiner, und zwar um so kleiner, je höher der Esterifizierungsgrad ist, und der der Nitrozellulose im Vergleich mit dem der Azetylzellulose viel kleiner.

Jedenfalls wird durch die Tatsache, daß da Dampfaufnahmevermögen von Zellulose un ihren Derivaten und das ζ-Potential dieser Stoff gegenüber den betreffenden Flüssigkeiten ode der obengenannte zum ζ-Potential in einem ge wissen Verhältnis stehende Wert, der durc einige dielektrische Eigenschaften der beide be

grenzenden Phase bestimmt wird, eine schöne Parallelität zeigt, eine neue Stütze für die Theorie des Verfassers[11]) über die Lyophilität der Zellulose bzw. deren Derivate erhalten, wonach das ζ-Potential das beste Maß für ihre Lyophilität ist.

Es sei bemerkt, daß das ζ-Potential oder der oben angegebene durch die dielektrischen Eigenschaften der beiden begrenzenden Phasen bestimmte Wert der mit an der Grenzfläche der festen Phase gegenüber der Flüssigkeit gebildeten Ionen- bzw. Dipoldoppelschicht im Zusammenhang steht und so ein gutes Maß nur für den Grad der Solvatation darstellt, die auf der elektrostatischen Anziehung von Flüssigkeitsdipolen durch die polaren Gruppen der festen Phase beruht, während es noch unklar ist, in welchem Grade das ζ-Potential durch die intermolekularen Kräfte zwischen polaren und dipolfreien Molekeln bzw. Gruppen oder zwischen dipollosen Molekeln bzw. Gruppen (London'sche Dispersionskraft) beeinflußt wird.

Es ist aber sehr rationell anzunehmen, daß derartige intermolekulare Kräfte im Gegensatz zu elektrostatischen Dipol—Dipol-Kräften auf das ζ-Potential einen viel kleineren Einfluß ausüben.

Immerhin ist es möglich, daß der wirkliche Sorptionsvorgang nicht nur aus dem durch die elektrischen Anziehungskräfte verursachten Solvatationsvorgang, sondern auch in gewissem Maße aus der Wirkung der obengenannten intermolekularen Kräfte besteht, an der sich dipollose Molekeln beteiligen.

Das ζ-Potential stellt somit ein Maß für denjenigen Anteil der Sorptionsmenge dar, der auf den elektrostatischen Kräften beruht, d. h. der für das gesamte Sorptionsvermögen des polaren organischen Hochpolymers die ausschlaggebende Rolle spielt. Demgemäß darf man als sehr wahrscheinlich annehmen, daß eine sehr kleine durch die Proben aufgenommene Menge von Benzol, in dem die Proben jeweils ein fast unbemerkbar kleines Potential zeigen, am Zustandekommen des ζ-Potentials nicht unmittelbar beteiligt ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde über die Sorptionsisothermen verschiedener Präparate von Zellulose und ihren Derivaten für Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten berichtet und folgende Beziehungen dieser Isothermen statisch betrachtet:

1. Zu der makroskopischen bzw. mikroskopischen Gestalt der Präparate (ob sie also pulvrig, körnig, faserig, oder film- bzw. kunstseidenartig sind) und 2. zu den physikalischen, besonders den dielektrischen Eigenschaften der Flüssigkeiten und Adsorbentien.

2. Aus den Versuchsergebnissen ließen sich als allgemein gültige Regel folgende Tatsachen ersehen:

a) Die Hydratzellulose, die im Vergleich mit normaler Zellulose viel stärkere Hygroskopizität zeigt, weist im Gegensatz dazu gegenüber Dämpfen organischer Flüssigkeiten im allgemeinen ein kleineres Sorptionsvermögen auf; die Tendenz sieht man um so deutlicher, je kleiner der relative Dampfdruck wird.

b) Die Zellulosederivate in der Form von Film zeigen im allgemeinen im Vergleich mit den in pulveriger bzw. faseriger Form vorliegenden bei niedrigen relativen Dampfdrucken eine geringere Fähigkeit für die Aufnahme von Dämpfen organischer Flüssigkeiten, während sie dagegen bei hohen relativen Dampfdrucken höhere Sorptionsfähigkeit zeigen.

c) Die Sorptionsfähigkeit von Zellulosederivaten ist nicht immer ihrer Lösbarkeit symbat.

3. Wird der nach den Autoren zum ζ-Potential in einem bestimmten Verhältnis stehende Wert $(D_L—D_S) \cdot P^m$ oder $(D_L—D_S)\left(\frac{\mu}{V}\right)^n$ berechnet, wobei D_L die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase, D_S die der festen Phase, P die gesamte Polarisation der Flüssigkeit, μ das Dipolmoment, V das Molekularvolumen der Flüssigkeit und m sowie n Konstanten bedeuten, indem man für D_S einen für jede Probe entsprechenden hypothetischen Wert, für $m = 1{,}8$ und für $n = 4$ einsetzt und die Anordnung der so berechneten Werte mit der des Sorptionsvermögens für jede der Proben gegenüber verschiedenen Flüssigkeiten vergleicht, so sieht man eine schöne Parallelität zwischen diesen beiden Reihen mit nur wenigen Ausnahmen.

Demzufolge wurde eine neue Stütze für die Theorie des Verfassers (Kanamaru) über die Lyophilität der Zellulose bzw. ihrer Derivate erhalten, wonach das ζ-Potential das beste Maß für ihre Lyophilität ist.

* * *

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der „Japan Society for the Promotion of Scientific Research" für die Gewährung eines Stipendiums zu danken.

[11]) K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937). — Siehe auch Fußnote 6.

Zur Frage der Entmischung von Emulsionen.

(Über E. Nagelsteins Bemerkungen zu unserer gleichnamigen Arbeit.)

Von D. F. Cheesman und A. King (London).

(Eingegangen am 15. Mai 1938.)

Wir haben mit großem Interesse Nagelstein's Kritik unserer Arbeit gelesen. Jedoch können wir uns nicht enthalten, ihn in mehreren theoretischen und praktischen Fragen, auf die er aufmerksam gemacht hat, zu berichtigen.

Es ist allgemein bekannt, daß die Adsorption von Luft an der Grenzfläche einer Emulsion beträchtlichen Einfluß auf deren Stabilität hat. H. M. Cassel[1]) hat gezeigt, daß in Fällen, bei denen ein Emulgator eine Emulsion hervorbringt, deren Typus dem erwarteten genau entgegengesetzt ist, die Tatsache dadurch erklärt werden kann, daß die Adsorptionsfähigkeit der Grenzfläche durch den Emulgator vergrößert worden war und daß die adsorbierte Luft selbst als Emulgator wirkte. J. O. Sibree zeigte[2]) die starke Zunahme der Viskosität einer Emulsion von Paraffinöl in Natriumoleatlösung, die man durch einen geringen Luftgehalt hervorbringen kann. Es ist hingegen unverständlich, auf welche Weise die Adsorption von Luft oder ihre Einführung als Blasen in das Amylalkohol—Wasser-System eine fortgesetzte Abnahme der Stabilität des Systems bei wiederholten Emulgierungen hervorbringen konnte. Wir möchten hier folgendes bemerken:

a) Die adsorbierte oder anderweitig eingeschlossene Luft muß vollständig freigesetzt werden, wenn sich die Emulsion entmischt; mit Ausnahme vielleicht eines kleinen Bruchteils, das an der Grenzfläche der nicht emulgierten Bestandteile festgehalten wird.

b) Die von uns angewandte Herstellungsweise der Emulsionen brachte es mit sich, daß die Bestandteile jedesmal gleich lange mit einer gleichen Luftmenge geschüttelt wurden. Man sollte daher erwarten, daß der Einfluß der Luft auf die Stabilität des Systems jedesmal ungefähr der gleiche sei.

Diese Betrachtungen scheinen nun ohne experimentelle Bestätigung die Nichtigkeit von Nagelstein's Argumenten zur Genüge zu beweisen.

Die Adsorptionsfähigkeit der Grenzfläche in den von uns benutzten Systemen ist niedrig, und Luftblasen, die während des Schüttelns eingedrungen sein mögen, würden wegen der geringen Viskosität schnell vertrieben worden sein. Adsorbierte oder mechanisch eingeschlossene Luft kann daher nur geringen Einfluß auf die Stabilität unserer Emulsionen gehabt haben.

Wir haben eine Untersuchung durchgeführt, in der wir die Stabilität von Emulsionen, die in luftleerem Raum hergestellt waren, mit denen, bei welchen Luft vorhanden war, verglichen haben. Wir haben auch die Versuche mit Emulsionen wiederholt, deren Bestandteile von aufgelöster Luft durch Kochen befreit worden waren. Unsere Beobachtungen sind nachstehend wiedergegeben.

Experimentelles.

Die angewandte Methode war in den Grundzügen die gleiche wie die in der vorangehenden Arbeit[3]) beschriebene. Die Flasche war hingegen mit einem luftdichten Korken verschlossen, der mit einem Vakuumhahn versehen war. Für die Herstellung von Emulsionen im luftleeren Raum wurden die Bestandteile in die Flasche gegossen, die Flasche fest verschlossen und mit einer Ölpumpe ausgepumpt, bis die Flüssigkeit unter ihrem eigenen Dampfdruck zu sieden anfing. Die Pumpe wurde dann abgestellt und die Emulsion durch Schütteln wie üblich hergestellt. Mit möglichst geringem Zeitverlust wurde die graduierte Eudiometerröhre bis zum 40-ccm-Teilstrich gefüllt. Der Stabilitätsgrad wurde dann an der Zeit gemessen, die die abgetrennte äußere Phase brauchte, um von 5 ccm auf 15 ccm zuzunehmen. Alle Beobachtungen wurden bei 25° C angestellt. Die Emulsionen wurden mit 50 ccm Amylalkohol und 50 ccm 0,1 n Kaliumchloridlösung hergestellt.

Ergebnisse.

Tabelle I.

Nr.	Herstellungsweise	Ursprüngl. Zustand der Bestandteile	Stabilität in Sek. Emulgierung 1.	2.	3.
1	In Vakuum	luftfrei	354	273	230
2	In Vakuum	luftgesättigt	362	270	218
3	In Luft	luftfrei	357	272	224
4	In Luft	luftgesättigt	487	476	363

Im ersten Versuch wurde die ursprüngliche, in den Bestandteilen aufgelöste Luft durch das

[1]) H. M. Cassel, Acta Physicochimica URSS. **6**, 289 (1937).

[2]) J. O. Sibree, Trans. Faraday Soc. **27**, 161 (1931).

[3]) D. F. Cheesman und A. King, Kolloid-Z. **83**, 33 (1938).

Auspumpen entfernt. Nur im vierten Versuch war aufgelöste Luft vorhanden. Die Stabilität der Emulsion war in diesem Falle bei weitem höher als in den anderen.

Man nehme auch zur Kenntnis, daß das Auspumpen nicht die fortgesetzte Änderung der Stabilität bei aufeinanderfolgenden Emulgierungen verhinderte. Wir müssen dieses immer noch mit der Alkaliabgabe aus den verwendeten Glasapparaten begründen.

Die Form der Entmischungskurven wurde nicht verändert, wenn die Emulsionen in luftleerem Raum hergestellt worden waren.

Zusammenfassung.

1. Adsorbierte oder mechanisch eingeschlossene Luft hat keinen Einfluß auf die Unstabilität von Emulsionen aus einer Elektrolytlösung in Amylalkohol.

2. Die Stabilität dieser Emulsionen wird vielmehr bedeutend durch aufgelöste Luft vergrößert.

3. Die Stabilität nimmt fortlaufend mit wiederholten Emulgierungen ab, auf Grund der Alkaliabgabe aus den Glasapparaten.

4. Die Form der Entmischungskurven der Emulsionen wird nicht durch Herstellung im Vakuum beeinflußt.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Wissenschaftliche und technische Neuerungen in der Leim- und Gelatine-Industrie.

Von W. Simon (Wolhusen, Schweiz). (Eingegangen am 17. Mai 1938.)

Bei der folgenden vom Herausgeber der Zeitschrift angeregten Ausarbeitung des vorliegenden Sammelberichtes, hat sich der Verfasser bemüht, an das bekannte Werk von Gerngroß-Goebel[1]) zeitlich und soweit als möglich auch inhaltlich anzuknüpfen.

Die Mannigfaltigkeit der Anwendungsmöglichkeiten von Leim und Gelatine und der Umstand, daß Fortschritte auf technischem Gebiet, sofern sie nicht zu Patentanmeldungen führen, sehr selten veröffentlicht werden, bedingen immer eine gewisse Unvollständigkeit eines solchen Sammelberichtes. Deshalb ist die vorliegende Berichterstattung auch keineswegs als eine lückenlose Erfassung aller Neuerungen anzusehen, obschon sich der Verfasser bemüht hat, zumindestens jene Neuerungen, die bereits praktische Bedeutung erlangt haben, möglichst vollständig zu erfassen.

Wissenschaftliche Forschungsergebnisse.

Über die Fortschritte der Eiweißforschung berichtet W. Grassmann in einem im Institut für Lederforschung gehaltenen Vortrag[2]).

Es steht fest, daß die Moleküle der Eiweißkörper aus sehr langen Ketten peptidartig verknüpfter Aminosäuren bestehen. Am Aufbau eines Moleküls sind bis zu 300 Aminosäuren beteiligt und die Teilchengrößen sind ganzzahlige Vielfache von Einheitswerten, die zwischen 34 und 500 liegen. Die spezifischen Funktionen gewisser Eiweißkörper — Fermente und Hormone — haben unter anderem eine bestimmte Struktur zur Voraussetzung. Die Gruppierung der Aminosäuren wiederholt sich und ihre Periodizität ist kennzeichnend für die einzelnen Eiweißkörper. In der Gelatine herrschen Lysyl-, Prolyl- und Glyzingruppen vor.

Für die Kenntnis der Zusammensetzung der Polypeptide ist die Einwirkung der proteolytischen Enzyme von großer Wichtigkeit. Da die spezifische Angriffsweise jedes Enzyms in Beziehung zu einer bestimmten Aminosäure steht, gelingt es durch aufeinanderfolgenden Angriff verschiedener Proteinasen, die Eiweißkörper in immer kleinere Gruppen zu zerlegen.

Der Faserstoff der tierischen Haut geht durch Gerbung in Leder über. Durch Erhitzen mit Wasser auf 65° C wird Kollagen[3]) enzymatisch abbaufähig gemacht. Durch weiteres Behandeln mit heißem Wasser tritt „Schrumpfung" ein, und das Kollagen wird dann von Trypsin angegriffen. Diese enzymatische Angreifbarkeit wird durch eine, unter dem Einfluß der Hitze erfolgte Umwandlung der Faserstruktur ermöglicht. Eine ähnliche, teilweise Umwandlung (Denaturierung) tritt bei der Herstellung von Hautpulver mittels einer Mühle durch die dabei auftretende Erwärmung ein, weshalb es, auf diese Weise gewonnen, zum Studium enzymatischer Vorgänge nicht geeignet ist[4]).

Nach einem früheren Vortrag von W. Grassmann[5]) ist die native Kollagenfaser für Trypsin und Papain praktisch unangreifbar, während die geschrumpfte Faser leicht abgebaut werden kann. Auch durch Säurequellung wird die Faser angreifbar gemacht, aber dieser Einfluß ist reversibel; gequollene

[1]) Gerngross-Goebel, Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation (Dresden 1933).

[2]) Österr. Chemiker-Ztg. **1937**, 381.

[3]) Reines Kollagen, welches als die Muttersubstanz der Gelatine anzusehen ist und von dem jede Spur anderer Proteine durch Trypsin abgetrennt wurde, erwies sich entgegen früheren Befunden frei von Zystin, Tyrosin und Tryptophan und enthält Histidin nur in Spuren. Schneider, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1937**, 560.

[4]) W. Grassmann, J. Janicki und F. Schneider, „Stiasny-Festschrift" (Darmstadt 1937), 74.

[5]) Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte (Dresden 1936). Chemiker-Ztg. **1936**, 844.

und wieder entquollene Fasern werden nur wenig angegriffen.

Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen können auch teilweise geschrumpfte Fasern erhalten werden, die sich dann bezüglich der enzymatischen Angreifbarkeit wie Gemische von angreifbarem und unangreifbarem Kollagen verhalten. Die Umwandlungstemperatur ist übrigens von der Spannung der Faser abhängig. Im gespannten Zustand erhitzte Fasern sind nach einstündiger Behandlung bei 70° C noch fast unangreifbar, während die unbelasteten Fasern schon bei 62° C in kurzer Zeit weitgehend geschrumpft und in die angreifbare Form übergeführt sind.

Das physikalisch-chemische Geschehnis bei der Verleimung des Kollagens wird von A. Küntzel[6]) als das Ergebnis zweier miteinander verknüpfter Teilvorgänge gedeutet, von denen der erste ein reversibler Schmelzvorgang ist, während der zweite Vorgang auf einer Formänderung der Kollagenmoleküle, die durch den Schmelzprozeß von den Gitterkräften entbunden, unter „Zusammenknicken" der Hauptvalenzketten die Gestalt eines statistischen Knäuels annehmen, beruht. Der zweite Vorgang ist die Ursache für die bei der Verleimung auftretende irreversible Desorientierung des Fasergefüges. Bei der Erfassung des ersten Teilvorganges durch Messung des Schmelzpunktes von Kollagen zeigt es sich, daß Einzelfasern bei 60° C, verflochtene Fasern in Hautstücken bei 70° C schmelzen. Das hängt damit zusammen, daß bei Kollagen die kristalline Form ein kleineres spezifisches Volumen hat als die geschmolzene Form und bei derartigen Systemen, durch Druck oder durch die ähnlich wirkende Festigkeit der Verflechtung, der Schmelzpunkt erhöht wird. A. Küntzel gelangt also bezüglich der Abhängigkeit des Schmelzpunktes des Kollagens von der Belastung zu ganz ähnlichen Ergebnissen wie W. Grassmann.

Neuere Oxforder Forschungen über die Konstitution der Polypeptide, deuten diese als flächenförmige, hexagonale Gebilde, bei denen sich die Seitenketten in gesetzmäßiger Anordnung alle nach einer Richtung erstrecken, ähnlich der Oberflächenbeschaffenheit heterogener Katalysatoren.

Linderström-Lang[7]) verweist darauf, daß nur die einfachen Proteine aus Polypeptidketten mit einer Reihe von Amino- und Säuregruppen in der Längsrichtung bestehen. Bei den komplizierten Proteinen sind diese Ketten noch untereinander chemisch verbunden, so daß sie lange, fadenförmige Mizellen bilden. Die Natur dieser durch Fermente zerstörbaren Bindungen ist zum größten Teil noch nicht aufgeklärt.

Nach einem Bericht von H. Mark und H. Philipp[8]) ist allen faserförmigen Proteinen eine Seitenkettenlänge von rund $9^1/_2$ Å, eine Dicke der Ketten von $4^1/_2$ Å und eine Länge des Aminosäurerestes von $3^1/_2$ Å gemeinsam. Beim Kollagen beträgt die Länge des Aminosäurerestes 2,84—2,86 Å[9]).

Friedmann und Ingram[10]) bestimmen die mit anorganischen Säuren erhaltenen Verbindungsgewichte der Gelatine und folgern aus Viskositätsmessungen, daß es nicht nur ein, sondern offenbar mehrere Verbindungsgewichte gibt. Die Adsorptionsfähigkeit von Kollagen für Salzsäure untersucht Beek[11]) und findet, daß die Menge der adsorbierten Salzsäure sehr stark von der Konzentration abhängt. Salzsäure bildet nach der Auffassung von Beek mit Kollagen drei wohldefinierte Adsorptionsverbindungen.

Auf Grund der Viskosität von wässerigen Glutin- und Glutoselösungen und eines Zusammenhanges zwischen Viskosität und Abbaugrad zieht W. Simon[12]) die Folgerung, daß Glutin aus einem Molekülaggregat von zwanzig, in bestimmter Weise räumlich geordneten Glutosemolekülen besteht. Es wird dabei gezeigt, daß sich eine experimentell gut überprüfbare Beziehung zwischen der Viskosität eines dispersen Systems und der Struktur disperser Phase ableiten läßt, die einen allgemeineren Ausdruck für das sog. Staudinger'sche Viskositätsgesetz darstellt.

Zur Kenntnis der Viskosität von Molekül- und Mizellkolloiden in konzentrierter Lösung liefert R. Houwink[13]) einen Beitrag, der an Lösungen von Kunstharzen, Gelatine, Kautschuk, Viskose usw. ausgeführte Untersuchungen zusammenfaßt.

Wo. Ostwald und W. W. Stuart[14]) zeigen, daß bei Gelatinesolen zwei Formen von Strukturviskosität, nämlich mechanisch labile und mechanisch stabile, auftreten. Die labile Strukturviskosität läßt sich durch geeignete Maßnahmen vernichten. Der Einfluß von Zusätzen wirkt sich auf die beiden Arten der Strukturviskosität verschieden aus. Beim Altern der Sole steigt die stabile Strukturviskosität an. Die Ursache der labilen Strukturviskosität ist in der Wiederordnung von gestörten Strukturelementen zu suchen, während für die stabile Strukturviskosität die Wirkung stärkerer Kräfte, wie echte Solvatation, physikalisch-chemische Kondensation und Formung von Mizellen nötig ist.

Der Einfluß von Salzen auf die Viskosität von Gelatinelösungen und die Rolle des Aktivitätskoeffizienten ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung von Wo. Ostwald und W. W. Stuart[15]). Auf Grund viskosimetrischer Messungen kommen sie zu dem Ergebnis, daß für die Neutralsalzwirkung auf die Eigenschaften geladener hydrophyler Sole der Aktivitätskoeffizient des dominierenden Ions maßgebend ist. Bei konzentrierten Gelatinesolen im annähernd isoelektrischen Zustand und im Gebiete kleiner Salzkonzentrationen ergibt die Viskosimetrie unter höherem Druck bei Kaliumchlorid eine einfache Beziehung zwischen spezifischer Viskosität und Aktivitätskoeffizienten.

Friedmann und Shearer[16]) untersuchen den Einfluß von Nichtelektrolyten auf Gelatinegele. Methanol, Glukose, Harnstoff und ähnliche Stoffe erhöhen in geringen Konzentrationen die Diffusionsgeschwindigkeit. In sehr hohen Konzentrationen tritt wieder eine Herabsetzung der Diffusionsgeschwindig-

[6]) A. Küntzel, „Stiasny-Festschrift" (Darmstadt 1938), S. 191.

[7]) Vortragsreferat in J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1937**, 559.

[8]) H. Mark und H. Philipp, Naturwiss. **25**, 119 (1937).

[9]) Vgl. F. Halle, Kolloid-Z. **81**, 338 (1937); A. Küntzel, loc. cit., S. 226.

[10]) Friedmann und Ingram, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1935**, 477.

[11]) Beek, J. Res. Nat. Bur. Stand. **1935**, 217.

[12]) W. Simon, Chemiker-Ztg. **1937**, 877.

[13]) R. Houwink, Österr. Chemiker-Ztg. **1937**, 472

[14]) Wo. Ostwald und W. W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).

[15]) Wo. Ostwald und W. W. Stuart, Kolloid-Z. **79**, 49 (1937).

[16]) Friedmann und Shearer, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1935**, 477.

keit ein. Der Einfluß auf die Gelatinierungsgeschwindigkeit ist ein ähnlicher.

Eine Arbeit von R. Reiger und St. Bach[17]) befaßt sich mit dem Einfluß eines Natriumchloridzusatzes auf den Ablauf der Gelatinierung. Ein Zusatz von Natriumchlorid zu Gelatinelösungen setzt die Absolutwerte der Dehnung und des Scherungsmoduls herab, und diese Herabsetzung steigt mit zunehmender Konzentration. Im Anfangsstadium beeinflussen schon geringe Zusätze den zeitlichen Verlauf; im späteren Verlauf sind kleine Zusätze ohne wesentlichen Einfluß. Bei größeren Zusätzen läßt sich noch bis zu 96 Stunden der Einfluß des Salzzustandes feststellen.

Der Einfluß von Salzen auf die Dehnung der Gelatine untersuchen J. H. C. Merckel und E. H. Wiebenga[18]). Sie bestimmen die Dehnung von Gelatinegelen bei einem p_H-Wert von 3,75 und entwickeln eine Theorie, um den Einfluß von Salzen auf die Dehnung von Gelatinegelen zu erklären. In einer früheren Arbeit hat J. H. C. Merckel[19]) den Einfluß von Elektrolyten, des Gelatinegehaltes und der Wasserstoffionenkonzentration auf die Dehnung der Gelatine untersucht. Die Geltung des Hooke'schen Gesetzes wird bewiesen und bei den Anionen eine einfache quantitative Beziehung zwischen den hydrotropen Zahlen und den Konzentrationen, die zur Erzielung einer bestimmten Dehnung notwendig sind, gefunden. Zwischen Dehnung und Gelatinegehalt herrscht eine einfache, bilineare Beziehung. Bei p_H-Werten über 4,9 ist die Dehnung konstant, bei p_H-Werten unter 4,9 bis 1 nimmt sie langsam zu, um dann schnell anzusteigen.

In einer weiteren Arbeit beschäftigt sich J. H. C. Merckel[20]) mit dem Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf weitere Eigenschaften der Gelatine. An Hand von Schmelzpunktsbestimmungen und Quellungsversuchen ergibt sich, daß bei einem p_H-Wert über 5,0 der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration geringer ist als bei einem p_H-Wert unter 5,0. Für das verschiedene Verhalten links und rechts vom isoelektrischen Punkt wird mit Hilfe der Dipol-Theorie eine Erklärung gegeben.

Der Nachweis, daß die Gelatinierung in erster Annäherung von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig ist, wenn sich der Wasserstoffionenexponent von 4,0 bis 7,8 ändert, ist bereits früher durch R. Reiger und St. Bach[21]) erbracht worden.

Über die verflüssigende Wirkung von Kalziumsalzen auf Gelatine berichtet H. Erbring[22]) im Rahmen einer Arbeit über die Spinnbarkeit von Flüssigkeiten. In gesättigten Lösungen von Kalziumchlorid oder Kalziumnitrat lassen sich 30 Proz. Gelatine auflösen. Die Viskosität der Lösungen nimmt mit Zunahme des Gehaltes an Ca-Salzen stark ab, um nach Erreichung eines Minimums in 1,4 molaren Lösungen wieder anzusteigen.

S. M. Liepatoff und I. N. Putilowa[23]) untersuchen die optische Drehung von Gelatinefraktionen, die durch verschiedene Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind, und erklären die Unterschiede in den optischen Eigenschaften durch eine verschiedene Struktur der Mizellen.

Goldmann[24]) diskutiert die Procter-Wilsonschen Gesetze für die Quellung von Gelatine in Salzsäure und beweist, daß der Quellungsgrad mit steigender Konzentration durch ein Maximum gehen muß.

Nach Astbury und Atkin[25]), die das Röntgenspektrogramm der Gelatine zur Aufklärung ihres molekularen Aufbaus heranziehen, ist die Adsorption des Wassers auf den polaren Charakter der Seitengruppen in den Polypeptidketten zurückzuführen. Quellungsversuche von Gelatine in gewöhnlichem und schwerem Wasser zeigen nach Hughes und Yudkin[26]), daß der Mechanismus des Quellungsvorganges in beiden Fällen der gleiche ist.

A. Küntzel und H. Boensel[27]) bearbeiten die Einwirkung von Chromsalzen auf die Schmelzbarkeit und Mutorotation von Gelatinegelen. Die mit Chromalaun gegerbten Gele schmelzen selbst beim Erwärmen auf 100° C nicht, zeigen aber die für die Gel-Sol-Umwandlung charakteristische Mutorotation. Mit zunehmender Gerbstoffmenge (Chromalaun, Formaldehyd) nimmt die Mutorotation merklich ab. Da basische Aluminiumsalze keine hemmende Wirkung auf die Mutorotation ausüben, so muß angenommen werden, daß die geringe Hemmung durch Chromsalze nicht auf einer Komplexsalzbildung, sondern auf eine Vernähung der Hauptvalenzketten, die nur mit aggregierten, komplexsalzbildenden Salzen erzielt werden kann, zurückzuführen ist.

Auf das verschiedene Verhalten von Chrom- und Aluminiumsalzen ist bereits früher von A. Küntzel[28]) hingewiesen worden. Chromsalze erhöhen den Schmelzpukt von Gelatinegelen bis zur Unschmelzbarkeit, während Aluminiumsalze die Viskosität und den Schmelzpunkt nur wenig erhöhen.

Nach einer Untersuchung von H. Anderson[29]) ist das aus Proteinen und Formaldehyd erhaltene Kondensationsprodukt in alkalischer Lösung ziemlich beständig, während es in saurer Lösung leicht zerfällt. Diese Feststellung erklärt somit die Tatsache, daß tierische Leime neutral oder alkalisch sein müssen, um mit Formaldehyd erfolgreich gegerbt werden zu können.

Untersuchung und Bewertung von Leim und Gelatine.

W. Simon[30]) macht den Vorschlag, die Prüfung tierischer Leime zu vereinheitlichen und als Grundlage die in den Vereinigten Staaten übliche Standardmethode zu benützen. An Stelle der teueren und nicht zugänglichen amerikanischen Apparate soll das von

[17]) R. Reiger und St. Bach, Kolloid-Z. **76**, 178 (1936).
[18]) J. H. C. Merckel und E. H. Wiebenga, Kolloid-Z. **80**, 315 (1937).
[19]) J. H. C. Merckel, Kolloid-Z. **78**, 41 (1937).
[20]) J. H. C. Merckel, Kolloid-Z. **78**, 339 (1937).
[21]) R. Reiger und St. Bach, Kolloid-Z. **76**, 82 (1936).
[22]) H. Erbring, Kolloid-Z. **80**, 20 (1937).
[23]) S. M. Liepatoff und I. N. Putilowa, Kolloid-Z. **76**, 176 (1936).
[24]) Goldmann, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1935**, 273.
[25]) Astbury und Atkin, Nature **1934**, 348.
[26]) Hughes und Yudkin, J. chem. Soc. **1934**, 110
[27]) A. Küntzel und H. Boensel, Collegium **10**, 576 (1936).
[28]) A. Küntzel, Collegium **1934**, 518.
[29]) H. Anderson, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1934**, 197.
[30]) W. Simon, Kunstdünger u. Leim **1935**, 245.

E. Sauer vereinfachte Bloom-Gelometer und das Höppler-Viskosimeter verwendet werden. Auf die Mängel der in Deutschland üblichen Methode der Viskositätsbestimmung von Glutinleimen wird von E. Sauer und E. Willach[31]) an Hand einer ausführlichen Untersuchung aufmerksam gemacht. Sie verweisen darauf, daß bei dem bisher üblichen Verfahren zur Viskositätsmessung der Viskositätsanstieg der tatsächlichen Leimqualität offenkundig nicht proportional verläuft. Zwecks einheitlicher Prüfung wird schließlich auch von dieser Seite aus die amerikanische Standardmethode unter Verwendung der Viskosimeter von Höppler oder Vogel-Ossag vorgeschlagen.

E. Goebel[32]) behandelt die Viskositätsbestimmung von Glutinleimen nach den RAL.-Bedingungen[33]) unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die im Handel befindlichen Suhr'schen Leimproben aller Wahrscheinlichkeit nach unter Verwendung einer Suhr'schen Originalspindel hergestellt wurden, für deren Eichung ein Leim mit 20 Proz. anstatt 16,5 Proz. Fremdstoffgehalt (Wasser und Asche) verwendet worden ist.

Ein Apparat zur Messung der Gallertfestigkeit von Gelen geringer Konzentration wird von Lampitt und Money[34]) und ein Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Gallerten von Berchmann[35]) angegeben.

H. Stadlinger[36]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Abbaugrades von Gelatine und Leim und W. Simon[37]) leitet aus den von H. Stadlinger erhaltenen Resultaten eine Beziehung zwischen Viskosität und Abbaugrad ab, die später zu einer Untersuchung über Zusammenhänge zwischen Glutin und seinem Abbauprodukt Glutose Anlaß gibt[37a]). Die Annahme, daß sich die spezifische Viskosität einer Gelatine- oder Leimlösung additiv aus zwei Gliedern zusammensetzt, deren Größe durch den Glutin- und Glutosegehalt der Lösungen bestimmt wird, stimmt mit den experimentellen Ergebnissen gut überein.

Die Bestimmung der Aminosäuren in der Gelatine behandelt ein im April 1935 von Russell und Cameron beim Meeting der American Chemical Society gehaltener Vortrag[38]) und eine Untersuchung von Stuart, Dahle und Fray[39]) beschäftigt sich mit der Frage, welchen Einfluß der Fluorgehalt der Häute auf den Gehalt der aus ihnen hergestellten Gelatinen an Fluoriden hat.

Schließlich sei noch auf die vom Britischen Standard Institut herausgegebenen Vorschriften zur Prüfung von tierischen Leimen (BSS Nr. 647 und BSS Nr. 745) und Gelatine (BSS Nr. 757) hingewiesen.

[31]) E. Sauer und E. Willach, Kolloid-Z. **75**, 95 (1936).

[32]) E. Goebel, Kunstdünger u. Leim **1937**, 347.

[33]) „Lieferbedingungen für Haut-, Leder-, Knochen- und Mischleime." Nr. 093 A 2.

[34]) Lampitt und Money, Kunstdünger u. Leim **1936**, 184.

[35]) Berchmann, Kunstdünger u. Leim **1935**, 23.

[36]) H. Stadlinger, Chemiker-Ztg. **1936**, 305ff.

[37]) W. Simon, Kunstdünger u. Leim **1936**, 240.

[37a]) Siehe Fußnote 12.

[38]) Russell und Cameron, Kunstdünger u. Leim **1935**, 268.

[39]) Stuart, Dahle und Fray, Kunstdünger u. Leim **1937**, 297.

Fortschritte auf technischem Gebiet*).

Neuere Forschungen haben ergeben, daß der Unterschied zwischen Kollagen und Glutin nicht chemischen, sondern kolloidchemischen Ursprungs ist. Durch die Erwärmung der leimgebenden Stoffe in Gegenwart von Wasser werden die Kräfte, welche die das Kollagen bildenden Mizellen zusammenhalten, gelockert. Schließlich verlieren diese ihren Zusammenhang und gehen in eine kolloide, nunmehr Glutin enthaltende Lösung über. Je besser vorgequollen das Rohmaterial zur Verkochung gelangt, desto leichter erfolgt die „Leimbildung" und um so hochwertiger ist der erhaltene Leim. Das aus dem Kollagen entstandene wasserlösliche Glutin unterliegt bei fortgesetzter Wärmebehandlung einem Abbau, der zu einer ungünstigen Veränderung der physikalischen Eigenschaften, wie Abnahme der Viskosität und Gallertfestigkeit, führt. Gleichzeitig wird die Klebkraft ungünstig beeinflußt. Da diese Vorgänge von dem Elektrolytgehalt, in erster Linie der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionenkonzentration, stark abhängen, ergibt sich die Bedeutung des p_H-Wertes der Lösung, in der sich das Leimgut befindet, für den Ablauf und das Endprodukt der Fabrikation.

Hautleim: Die früher monatelang dauernde Behandlung des Leimleders mit Kalkmilch wird heute stark abgekürzt oder unterbleibt ganz. Dafür wird dem Waschprozeß die größte Sorgfalt zugewendet und durch entsprechende Maßnahmen dafür gesorgt, daß er so geführt wird, daß die Verkochung bei einem möglichst nahe dem Neutralpunkt gelegenen p_H-Wert vor sich geht. Um hochwertige Hautleime zu erhalten, muß der Schmelzprozeß bei möglichst niedriger Temperatur und so rasch als möglich durchgeführt werden. Das frühere Bestreben, angereicherte Brühen zu erzielen, ist deshalb zugunsten der Qualitätsverbesserung verlassen worden. Die Verbesserung der Verdampfungsapparate gestattet eine vergrößerte Eindampfleistung ohne übermäßige Kosten und hat daher wesentlich zur Verbesserung der Hautleimqualitäten beigetragen.

Um das Leimleder rascher versieden zu können, empfiehlt es sich, dasselbe in kleine Stücke zu zerschneiden, da durch diese Maßnahme die dem Wasser zur Verfügung stehende Angriffsfläche bedeutend vergrößert wird. Die deutsche Patentschrift 650628 beschreibt eine entsprechende Zerkleinerungsmaschine, bestehend aus einem Messerwerk und einer Vorschubschnecke in einem mit Rippen versehenen Gehäuse.

Die Auflockerung des Fasergefüges des Hautkollagens, welche die thermolytische Umwandlung des Kollagens in Glutin erleichtert, kann durch verschiedene Hilfsmittel gefördert werden. So empfiehlt beispielsweise die deutsche Patentschrift 624783 das Hautmaterial im wasserfeuchten Zustand gefrieren zu lassen und nach den Angaben der deutschen Patentschrift 607026 soll ein Zusatz von Erdalkalichloriden zum Kalkäscher die Kalkungsdauer auf einen Bruchteil herabsetzen unter gleichzeitiger Verbesserung der Ausbeute und Qualität. Eine optimale Quellung läßt sich auch durch eine Nachbehandlung des neutralisierten Leimleders mit $^1/_{32}$—$^1/_{16}$ n Säure, vorzugsweise schwefeliger Säure, erzielen[40]).

*) Unter teilweiser Benutzung eines Referates des Verfassers in Kunstdünger u. Leim **1936**, 119 über E. Sauer, „Chemie und Leimindustrie" (Chemiker-Ztg. **1936**, 233.)

[40]) W. Simon, Kunstdünger u. Leim **1935**, 366.

Knochenleim: Obwohl die Trennung der leimgebenden Substanz von den mineralischen Bestandteilen des Knochens unter Verwendung von Säuren die Herstellung von besonders hochwertigen Leimen aus dem zurückbleibenden „Ossein" ermöglicht, finden derartige Verfahren wegen der beträchtlichen Kosten nur bei der Herstellung von Gelatine Anwendung.

Nach russischen Berichten[41]) ist es für die Gewinnung von Leim aus Knochen am vorteilhaftesten, die entfetteten Knochen auf eine Korngröße von etwa 25 mm zu bringen, wodurch eine bessere Entleimung und konzentriertere Leimbrühen erhalten werden. Um das Knochenmaterial vorzuquellen und dann noch besser und schönender entleimen zu können, läßt man eine 0,25—0,5proz. Lösung von schwefeliger Säure durch 36 Stunden darauf einwirken, wodurch die Knochen ungefähr ein Drittel ihres Gewichtes an Wasser aufnehmen. Um die Leimqualität zu schonen, ist die Dauer der Dämpfung und Diffusion möglichst kurz zu bemessen.

Von analogen Erwägungen geht das in der deutschen Patentschrift 590067 beschriebene Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Knochenleimen aus. Das Knochenmaterial wird entweder durch alkalische[42]) oder saure[43]) Quellung hydratisiert und dann unter milden Bedingungen[44]) im kontinuierlichen Strom ausgelaugt.

Durch Aufstellung eines entsprechenden Schemas für die Dämpferarbeit läßt sich der Umstand, daß die einzelnen Leimbrühen verschiedene Qualitäten besitzen[45]) dazu benützen, um hochwertige und geringere Knochenleime zu fabrizieren.

Nach Angaben von Chi-Lin-Chen und Wen-Li-Shih[46]) sollen unter den verschiedenen Tierknochen die von Kühen, insbesondere die Beinknochen, am besten zur Leimerzeugung geeignet sein.

Lederleim: Das Interesse gilt fast ausschließlich der Verarbeitung von Chromlederabfällen.

N. Koschewnikow[47]) untersucht die für die Entgerbung in Betracht kommenden Chemikalien, wie Kalkmilch, Magnesiumoxyd, Ammoniumhydroxyd und Säuren auf ihre Fähigkeit, eine schonende Entchromung unter möglichst geringer Schädigung des Kollagens durch hydrolytischen Abbau zu ermöglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung decken sich zur Hauptsache mit den bereits bekannten Tatsachen[48]).

Als einen in der Praxis wohl kaum gangbaren Weg, das Chromleder zu entgerben, schlägt die deutsche Patentschrift 582919 vor, das Leder mit Lösungen von Salzen der Blausäure, beispielsweise Alkalizyaniden zu behandeln und die dadurch gebildeten löslichen Zyanchromkomplexsalze durch Auswaschen zu entfernen. Chromleime mit hoher Viskosität lassen sich nach den Angaben der deutschen Patentschrift 613904 dadurch gewinnen, daß man die unlösliche Chrom-Kollagen-Verbindung durch Behandeln mit verdünnten Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, die Salze der Chlor- oder Salpetersäure enthalten, in eine in verdünnten Säuren leicht lösliche Form überführt.

In die Praxis am besten eingeführt haben sich die Entgerbungsverfahren, die ohne eine Waschung der Falzspäne auskommen, weshalb auch die Entchromung mittels Magnesiumhydroxyds, obwohl sie nur einen Leim von geringer Viskosität liefert, noch immer bevorzugt wird.

Gelatine: Über den Einfluß der Kalkung auf das Ossein wird von Meunier und Audry[49]) berichtet. Bei der Kalkung nimmt die Quellung in den ersten drei Tagen sehr stark, dann nur noch wenig zu. Je länger das Ossein gekalkt wurde und je höher die Äschertemperatur war, um so leichter löst sich das Ossein. Bei Temperaturen unter 25° C löst die Kalkmilch nur Albumine und Muzine, über 25° C wird das Kollagen angegriffen. Die Einwirkung von Trypsin und anderen Enzymen ist um so stärker, je länger die Kalkung gedauert hat und somit vom Quellungsgrad abhängig.

Um die Viskosität hochwertiger Gelatinen zu verbessern, schlägt die amerikanische Patentschrift 2020234 vor, die Gelatinen in einem geschlossenen, mit Dampfmantel versehenen rotierenden Gefäß, unter gleichzeitigem Einleiten von Luft, auf 95 bis 125° C zu erhitzen.

Eine ganze Reihe von Arbeiten und Verfahren befassen sich mit der photographischen Gelatine.

Nach einer in der amerikanischen Patentschrift 1911205 angegebenen Vorschrift behandelt man das gewaschene und zerkleinerte Rohmaterial (Leimleder) 36—72 Stunden lang mit einer 1—2proz. Ammoniaklösung. Dann wird das Ammoniak ausgewaschen und nach erfolgter Neutralisation mit Säure bringt man die Hautstücke auf einen zwischen 4,7 und 5,0 gelegenen p_H-Wert. Die Verkochung erfolgt bei etwa 60—65° C, worauf die erhaltenen Dünnbrühen im Vakuum eingedickt werden. Durch die Behandlung mit Ammoniak werden die natürlichen Sensibilisatoren entfernt und eine inerte Gelatine erhalten.

Mit den Eigenschaften der Emulsionsgelatine beschäftigt sich A. Steigmann in einer Anzahl von Arbeiten[50]).

Sehr reich an Hemmungskörpern sind Gelatinen, die aus den haarigen oder epidermisreichen Hautteilen junger Tiere gewonnen werden. Gelatinen aus Spaltabfällen sind ärmer an Hemmungskörpern und die aus indischem Knochenschrot gewonnenen Gelatinen sind ausgesprochen arm daran. Die vom Emulsionär gewünschten, verschieden stark gehemmten Gelatinen, muß der Gelatinehersteller durch Mischen von Suden mit bekanntem Gehalt an Hemmungskörpern herstellen.

Die natürlichen Reifungskörper entstehen aus schwefelhaltigen Eiweißkörpern während des Ascherprozesses über Sulfide als Zwischenstufe. Sie sind zu Thiosulfaten und Polythionaten weiter oxydierbar, bei mäßiger Wärme sogar bis zu unwirksamen Sulfaten. Man kann daher an Sensibilisatoren reiche Sude am leichtesten im Winter gewinnen, und zwar aus Rohmaterialien, die in selten erneuerter Kalk-

[41]) Maslob. Schirow. Djelo **10**, 42 (1934).
[42]) DRP. 567476.
[43]) DRP. 582691.
[44]) DRP. 554373.
[45]) V. Cambon, La Fabrication des Colles et Gélatines (Paris 1923), 40.
[46]) Chi-Lin-Chen und Wen-Li-Shih, Chem. Abstr. **1937**, 1651
[47]) N. Koschewnikow, Maslob. Schirow. Djelo **9/10**, 56 (1934).
[48]) Kunstdünger u. Leim **1935**, 175.
[49]) Meunier und Audry, J. int. Soc. Leather Trades Chemists. **1935**, 408.
[50]) Chemiker-Ztg. **1935**, 821; **1937**, 173, 505; Sci. Ind. photogr. **1934**, 305; Camera **1934**, 418ff.

brühe geäschert wurden. Es ist ferner möglich, die Gelatine durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd inert zu machen und dann durch Zumischung von Sensibilisatoren oder Gelatine mit hohem Gehalt an Reifungskörpern entsprechend abzustimmen.

Will man Photogelatinen mit erwünschten Eigenschaften herstellen, so geht man beispielsweise von einer an Hemmungskörpern und Sensibilisatoren armen Gelatine, z. B. Knochengelatine aus und mischt ihr Hemmungsstoffe, am besten in Form von Kalbskopfgelatine und künstliche oder natürliche Sensibilisatoren zu.

Die Hemmungskörper sind p_H-empfindlich und werden in ihrer Wirkung durch Phosphate abgeschwächt und durch Sulfate verstärkt[51]). Die meisten Photogelatinen enthalten Phosphationen, die wahrscheinlich bei der Verseifung des Lezithins gebildet werden[52]). Durch Zufügung von Zitraten wird der schädliche Einfluß der Phosphate auf die Wirkung der Hemmungskörper aufgehoben[53]).

Bei der Abmischung von Gelatinen ist darauf zu achten, daß die schädlichen Grenzen anorganischer Bestandteile (Eisen und Kupfer nicht mehr als 0,005 bis 0,001 Proz., schwefelige Säure nicht mehr als 0,02 Proz.) nicht überschritten werden.

Was den chemischen Aufbau der Hemmungskörper anbelangt, so weiß man, daß diese den Albuminen ähneln, ohne aber daß ihre Menge proportional dem Albumingehalt der Gelatine ist. Bei einem p_H-Wert von 5,5 lassen sie sich durch Kohle restlos aus der Gelatinelösung entfernen. Die hemmende Wirkung ist bei einem p_H-Wert von 4,5—5,0 am stärksten, bei einem p_H-Wert von 8,0 sehr schwach. Der Gehalt einer Gelatine an Hemmungskörpern kann bestimmt werden[54]).

Zu ähnlichen Ergebnissen wie A. Steigmann, gelangen V. A. Bekunov[55]), Makarow[56]), A. Charriou und S. Valette[57]) sowie eine Reihe von Patentschriften[58]) auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

In letzter Zeit durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß die Emulsionsgelatine die Sensibilisation durch Farbstoffe nicht beeinflußt[59]).

Konservierung, Entschäumung und Klärung von Leim und Gelatine: Als Konservierungsmittel werden verschiedene Stoffe empfohlen, z. B. ein Zusatz von 0,1—0,5 Proz. o-Oxydiphenyl[60]). Nach einem Bericht von J. F. Fleischer und R. J. Hartmann[61]) genügen 0,25—0,50 Proz. dieses Mittels in Form des Natriumorthophenylphenates zum Haltbarmachen von Leimlösungen. Die Gallertfestigkeit und Klebkraft wird gleichzeitig erhöht, ohne daß die Schaumbildung vermehrt wird[62]).

H. Wentzel[63]) befaßt sich mit den Konservierungsmitteln der Phenolreihe und ein Aufsatz über Leimkonservierung stammt von F. Artus[64]).

Als Antischaummittel werden Zusätze von Pflanzenphosphatiden[65]) oder Mischungen von höheren Alkoholen oder Äthern empfohlen[66]).

Um glutinartige Stoffe zu fraktionieren, wird die Gelatine- oder Leimlösung in den anodischen und kathodischen Mittelraum eines Vierzellenapparates gebracht, während die beiden Elektrodenräume mit Wasser gefüllt werden. Die Endkonzentrationen sind praktisch gleich den Anfangskonzentrationen und die im kathodischen Mittelraum verbleibende Gelatine ist für photographische Zwecke brauchbar[67]).

Gemäß den Angaben der englischen Patentschrift 463432 lassen sich Gelatine- oder Leimlösungen durch Zusatz von Natriumaluminat, bei einer Temperatur von 60—100° C, unter Einhaltung bestimmter p_H-Werte klären. Ein anderer Weg, um Gelatinelösungen zu klären, besteht darin, daß man sie mit aktiven Erden oder Kieselgur behandelt und diese Filterhilfsmittel auf geeignete Weise, beispielweise mittels einer Filterpresse, wieder entfernt[68]).

Einen ausführlichen Aufsatz widmet Cellin[69]) der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel und macht darauf aufmerksam, daß es zur Erzielung einer einwandfreien Bleichwirkung nötig ist, daß der Eisengehalt des Fabrikationswassers eine Menge von 0,1 mg pro Liter nicht übersteigt.

Über die Bedeutung des Wassers als Betriebsstoff in der Leim- und Gelatineindustrie unterrichtet ein ausführlicher Bericht von K. Henning[70]).

Trocknung und Formgebung: Leim- und Gelatinelösungen lassen sich schnell trocknen, wenn man sie auf fein gemahlenes, trockenes Leim- oder Gelatinepulver, das sich auf einem beweglichen Transportband befindet, auftropfen läßt, so daß jeder Tropfen vom Pulver eingehüllt wird. Die trockenen Perlen werden durch Sieben vom überschüssigen Pulver abgetrennt[71]).

Die Herstellung einer trägerlosen Leimfolie, bestehend aus Knochen- oder Hautleim, Kartoffelstärke und hygroskopischen Stoffen, wie Glyzerin, Glukose oder Kaliumlaktat wird in der englischen Patentschrift 394517 beschrieben. Nach den Angaben der französischen Patentschrift 757892 erfolgt die Bildung der Folie durch Gießen der Leimlösung auf ein endloses Band aus paraffiniertem Papier. Die Trocknung geschieht durch Warmluft, worauf die getrocknete Folie zugeschnitten und aufgerollt wird. Derartige, ursprünglich für die Furnierholzleimung gedachte

[51]) A. Steigmann, Photogr. Korresp. **1934**, 184.
[52]) Bei Knochengelatinen dürfte der Phosphatgehalt aus den mineralischen Teilen des Knochens stammen.
[53]) A. Steigmann, Photogr. Korresp. **1936**, 33.
[54]) Kunstdünger u. Leim **1935**, 206.
[55]) V. A. Bekunov, Sci. Ind. photogr. **1935**, 353.
[56]) Makarow, Sci. Ind. photogr. **1936**, 1.
[57]) A. Charriou und S. Valette, Sci. Ind. photogr. **1936**, 15.
[58]) Schweiz. P. 186864, 186865, 186866, 188348, 188904 und 188905.
[59]) Kunstdünger u. Leim **1938**, 60.
[60]) USAP. 1925819.
[61]) J. F. Fleischer und R. J. Hartmann, Proc. Indian Acad. Sci. **45**, 161 (1936).
[62]) Nach Erfahrungen des Verfassers ist das erwähnte Konservierungsmittel gegenüber dem Bacillus liquefaciens wenig wirksam.
[63]) H. Wentzel, Chemiker-Ztg. **1937**, 207.
[64]) F. Artus, Gelatine, Leim, Klebstoffe **1936**, S. 129.
[65]) DRP. 635881.
[66]) DRP. 647324.
[67]) DRP. 597045; USAP. 1942478.
[68]) Kunstdünger u. Leim **1938**, 49.
[69]) Cellin, Kunstdünger u. Leim **1936**, 108.
[70]) K. Henning, Gelatine, Leim, Klebstoffe **1936**, 3.
[71]) Brit. P. 451749.

Folien lassen sich auch mit gutem Erfolg in der Kartonnagenindustrie verwenden.

Ein Verfahren zur Herstellung von Klebefolien durch Tränken von Geweben mit tierischem Leim der vorher zerschäumt wurde, ist durch die deutsche Patentschrift 593938 geschützt.

Mit den Vorteilen einer in Platten oder Bänder zerschnittenen Gelatine in Schaum- oder Schwammform[72]), die sich besonders schnell in Wasser aufzulösen vermag, befaßt sich ein Bericht von Sheppard und Hudson[73]) und die für die Herstellung von Leimpulvern in Betracht kommenden Mühlen und Trockenapparate, wie Walzen-, Vakuum- und Zerstäubungstrockner, werden von F. Ohl[74]) ausführlich behandelt.

Eine ganze Reihe von Verfahren befassen sich mit der Formgebung von Leim und Gelatine oder der Herstellung von sogenannten Kleinleimen[75]). Eine schnelle Trocknung bei der Fabrikation und rasche Durchquellung bei der Verarbeitung sind die Vorteile dieser Leimformen.

Anwendung von Gelatine und Leim: Über die Verwendung der Gelatine in der photographischen Industrie berichtet H. Mendel[76]) in einer ausführlichen Arbeit, die durch nähere Angaben über die Herstellung von Probeemulsionen für den Anfänger auf diesem Gebiet, beispielsweise dem in der Gelatineindustrie tätigen Chemiker, wertvoll wird. Das etwas schwierige Kapitel über Sensitometrie muß durch Nachlesen an anderer Stelle ergänzt werden[77]).

Bei der Herstellung von Sicherheitsglas und Folien aus Zelluloseazetat hat die Gelatine ihre Bedeutung beibehalten[78]) und bei der Herstellung von Trockeneipulvern[79]) wird ihre Verwendung in Vorschlag gebracht. Zur Erzeugung von haltbaren Öldispersionen für pharmazeutische Zwecke benützt man ihre stabilisierende Wirkung[80]) und in Form der Formaldehydgelatine dient sie dazu, um Heilmittel in die Form von schwer zerfallenden Tabletten zu bringen[81]).

Um Bier beim Abkühlen vor dem Auftreten von Trübungen zu bewahren, benützt die Brauerei „Wena" in Leningrad einen geringen Zusatz von Gelatine[82]), und nach den Angaben der französischen Patentschrift 781412 kann zur Klärung von Zuckersäften mit Vorteil Leim oder Gelatine benutzt werden.

Für die Herstellung von Kunstdärmen wird ebenfalls Gelatine verwendet. Nach den Angaben der österreichischen Patentschrift 147008 kann man Kunstdärme durch Tauchen von Gebilden aus harzleimfreiem Papier in eine formaldehydhaltige Gelatinelösung erzeugen und bei anderen künstlichen Wursthüllen kann durch Anbringung einer Gelatineschicht auf der Innenseite der Hülle eine bessere Bindung zwischen Füllung und Wursthaut erzielt werden[83]).

Die Metallindustrie verwendet für gewisse Zwecke ebenfalls Gelatine oder Leim. So bei Bädern für die galvanische Versilberung[84]) und bei Metallbeizen, die dazu bestimmt sind, die Oxydschicht von eisernen Walzblechen zu entfernen[85]). W. Machu[86]) schreibt die Wirkung derartiger Sparbeizen der Fähigkeit kolloider Stoffe zu, die Diffusion und Ionenbeweglichkeit zu verringern.

Durch einen Zusatz von 3—5 Proz. Knochenleim nebst gerbend wirkenden Stoffen zu Beton, läßt sich die Wasserundurchlässigkeit erhöhen ohne nachteilige Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften[87]). Das langsame Erhärten derartiger Betonmischungen spricht für eine Verzögerung der „inneren Austrocknung", wodurch das Gefüge dichter wird.

Als Stickstoffquelle bei der Preßhefeerzeugung und als Beigabe zu Seifen und Pflanzenschutzmitteln ist ebenfalls Knochenleim in Vorschlag gebracht worden[88]).

Nach den Angaben der englischen Patentschrift 425049 läßt sich beim Erhitzen von Schmierölen auf 130° C in Gegenwart von Leim eine Verbesserung der Schmierfähigkeit und des Suspendierungsvermögens der Öle erzielen. Es ist anzunehmen, daß die in Lösung gehenden Abbauprodukte des Leims die Ausbildung von strukturierten Grenzschichten begünstigen, wodurch eine Verbesserung der Schmierwirkung bedingt wird.

Die Verwendung von Leim in der Kautschukindustrie hat beträchtliche Bedeutung erlangt. Der Zusatz von Leim bewirkt nämlich, daß der Kautschuk-Kohlenwasserstoff mit einer ölabweisenden Schicht umgeben[89]) und außerdem die Festigkeit und Griffigkeit verbessert wird[90]). Es ist dabei zu beachten, daß der verwendete Leim praktisch frei von Eisen und Kupfer sein muß.

Über die mannigfaltigen Verwendungsmöglichkeiten von Leim berichtet W. Obst[91]), und russische Arbeiten beschäftigen sich mit der Verwendung von Leim in Mischung mit Nitrozellulose bei der Fabrikation von Kunstleder[92]).

Die für die Herstellung von Hektographenmassen wichtige Kenntnis der Härtung von Leim durch Formalin wird durch einen Bericht von E. R. Nielsen[93]) erweitert, während J. Altenburg die Aufarbeitung gebrauchter Buchdruckermassen beschreibt[94]). Um dauerhafte Hektographenblätter herzustellen, schlägt die amerikanische Patentschrift 2024408 vor, Ammoniumbichromat enthaltenden Glyzerinleim durch Belichten mit ultraviolettem Licht zu härten.

Recht zahlreich sind die Arbeiten, die sich mit der Verwendung von tierischem Leim in der Papier-

[72]) USAP. 2000042.
[73]) Sheppard und Hudson, Rev. Prod. Chim. **1937**, 198.
[74]) F. Ohl, Gelatine, Leim, Klebstoffe **1937**, 75.
[75]) DRP. 591536, 592383, 605207, 603932, 611043 und 634028.
[76]) H. Mendel, Kunstdünger u. Leim **1934**, 241 ff.
[77]) Als Einführung eignet sich beispielsweise das „Handbuch der Sensitometrie" von L. Loebel und M. Dubois (Berlin 1930).
[78]) Kunstdünger u. Leim **1936**, 16.
[79]) DRP. 647080.
[80]) Drug and Cosmetic Industry **41**, 191 (1937).
[81]) Österr. P. 151459.
[82]) Kunstdünger u. Leim **1938**, 22.
[83]) Kunstdünger u. Leim **1938**, 22.
[84]) Kunstdünger u. Leim **1936**, 115.
[85]) Kunstdünger u. Leim **1934**, 359.
[86]) W. Machu, Kunstdünger u. Leim **1937**, 165.
[87]) Kunstdünger u. Leim **1934**, 359.
[88]) Kunstdünger u. Leim **1934**, 359.
[89]) R. Steiner, Chemiker-Ztg. **1934**, 236.
[90]) Gelatine, Leim, Klebstoffe **1937**, 125.
[91]) W. Obst, Kunstdünger u. Leim **1935**, 274.
[92]) Kunstdünger u. Leim **1936**, 178.
[93]) E. R. Nielsen, Chemiker-Ztg. **1936**, 786.
[94]) Chemiker-Ztg. **1935**, 901.

industrie befassen[95]). Außer für die Holländerleimung wird tierischer Leim auch für die Oberflächenleimung, beispielsweise in Verbindung mit aus Harnstoff und Formaldehyd erhaltenen primären Reaktionsprodukten, in Vorschlag gebracht[96]).

Die Verwendung von Knochenleim an Stelle von Gelatine für die Herstellung von Flaschenkapseln wird von F. Artus[98]) angeregt, und um das vorzeitige Erstarren von Gelatinelösungen bei der Erzeugung von Folien und Kapseln zu verhindern, empfiehlt die deutsche Patentschrift 615758 einen Zusatz von Furfurylalkohol.

Als Härtungsmittel für Gelatine, vorzugsweise für photographische Zwecke, werden neuerdings Aldehydalkohole (USAP. 2059817) und Diketone (USAP. 2063351) empfohlen[98]).

Eine Zumischung von Harnstoff zu tierischen Leimen soll eine Verbesserung der Klebwirkung bedingen[99]), deren Ursache offenbar in der Verhinderung der vorzeitigen Gelatinierung zu suchen ist. Beim Verkleben von Wachspapier soll sich ein Zusatz von 5 Proz. Phenol vorteilhaft auswirken[100]).

Für die Verleimung von Sperrholz- und Furnierplatten hat die Verwendung von Leimen, die unter dem Einfluß von Druck und Hitze abbinden und dadurch ein rasches und wirtschaftliches Arbeiten ermöglichen, zugenommen[101]). Nachdem dafür ursprünglich nur Klebstoffe auf Grundlage von Kasein, Blutalbumin und Kunstharzen verwendet werden konnten, gelang es dem Verfasser, auch tierischen Leimen die Eigenschaft, beim Erhitzen, also in der geheizten Furnierpresse, zu erhärten und dabei abzubinden, zu verleihen. Dieses Resultat konnte durch Zufügung von gerbenden und verflüssigenden Stoffen zu tierischem Leim erzielt werden. Auf diese Weise erhält man Klebstoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur oder mäßiger Wärme genügend lange flüssig bleiben und beim Erhitzen auf 80—90° C innerhalb weniger Minuten abbinden. Als verflüssigende Stoffe haben sich am besten Harnstoff[102]) und Salze der Naphthalinsulfosäuren[103]), in Verbindung mit Paraformaldehyd als Gerbstoff bewährt. Über die Anwendung und Eigenschaften dieser neuen Glutinleime berichtet beispielsweise C. Blankenstein[104]).

[95]) R. Lorenz, Kunstdünger u. Leim **1934**, 232; R. Silberberger, ibid. **1934**, 296; F. Noss und W. Godlust, ibid. **1935**, 86ff.; F. Ohl, ibid. **1936**, 294; F. Hoyer, Gelatine, Leim, Klebstoffe **1936**, 55.
[96]) Österr. P. 147807; R. Silberberger, Kunstdünger u. Leim **1936**, 294.
[97]) F. Artus, Gelatine, Leim, Klebstoffe **1936**, 18.
[98]) Kunstdünger u. Leim **1938**, 59.
[99]) USAP. 1950483.
[100]) Brit. P. 443223.
[101]) Kunstdünger u. Leim **1936**, 113.
[102]) Schweiz. P. 172077.
[103]) Schweiz. P. 184885.
[104]) C. Blankenstein, Holzbearbeitung, Bd. III; Leimen von Holz (Leipzig und Berlin 1937), 20.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Mokruschin, S. G., **Die Oberflächenenergie und Flotation.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 291, 1937, Sverdlowsk, Kirow'sches Inst.)

Kritische Besprechung der Theorie der laminaren und linearen Flotation. Erich Hoffmann.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Ssantolow, F. A., und R. E. Neumann, **Metallmembranen, Silbermembranen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 273, 1937, Woronesch.)

Verff. stellen durch Verdampfung des Zn im Vakuum bei 650—700° aus Zn—Al-Legierungen Silbermembranen her. Das Porenvolumen der Membran steigt mit der Länge der Bearbeitung und erreicht ein Maximum, wenn das ganze Zn verdampft ist, um bei weiterem Erhitzen wieder abzufallen.

Erich Hoffmann.

Ssolowjewa, L. R., **Oberflächenaktivität und Aufbau der Adsorptionsschichten der polyvalenten Seifen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 303, 1937, Moskau, Inst. f. Buntmetalle.)

Verf. bestimmt die Oberflächenaktivität von Ca-, Mg- und Al-Oleaten bzw. Stearaten. Es wird die Oberflächenspannung σ von Benzol gegen Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration c der Metallsalze bestimmt. Daraus wurde graphisch $d\sigma/dc$ ermittelt und mittels der Gibbs'schen Gleichung die adsorbierte Menge berechnet. Die Ca- und Mg-Salze sind ungefähr 4—8mal so aktiv wie die Al-Salze. Die Oleate sind etwas aktiver als die Stearate.

Erich Hoffmann.

Langmuir, I., K. J. Schaefer und D. M. Wrinch, **Übereinandergeschichtete Filme von Proteinen und ihre Eigenschaften.** (Science [New York] [N. S.] **85**, 76, 1937.)

Die auf Wasser ausgebreitete monomolekulare Schicht von Eialbumin wurde aufgefangen auf einer polierten und verchromten Platte, die vorher auf gleiche Weise mit etwa 40 monomolekularen Schichten von Bariumstearat bedeckt worden war.

Die Dicke der monomolekularen Schicht von Eialbumin ergibt sich zu $20 \cdot 10^{-8}$ cm. R. E. Lg.

Hass, G., **Struktur und Optik aufgedampfter Metallschichten.** (Ann. Physik [5] **31**, 245, 1938.)

Je nach der Aufdampftemperatur kann man bei Ag und Sb alle Übergänge vom quasiamorphen Zustand bis zum Einkristall erhalten.

Beim Arbeiten bei der Temperatur der flüssigen Luft mußten erst die Schwierigkeiten beseitigt wer-

den, die sich aus der beträchtlichen Kondensation von Verunreinigungen ergeben.

Läßt man nachträglich Luft zutreten, so läßt sich die Bildung der Oxydschichten verfolgen. Bei Al sind sehr bald 25 Å erreicht. Nach 40 Tagen sind es 100 Å. R. E. Lg.

Dippel, C. J., und J. H. de Boer, **Interlamellare Quellung von vakuumsublimierten CaF_2-Schichten durch adsorbiertes Zäsium.** (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **57**, 277, 1938.)

1933 hatten diese Forscher durch Messungen der Jod-Adsorption gezeigt, daß die Oberflächengröße von vakuumsublimierten CaF_2-Schichten durch Erhitzen über 100° C stark zurückgeht. Da die Schicht vollkommen klar bleibt, ließ sich dieses nur durch Sinterung und nicht durch Rekristallisation erklären. Auch bei den folgenden Beobachtungen ist Sinterung und Rekristallisation streng zu unterscheiden.

Die Oberfläche einer gesinterten CaF_2-Schicht, die vorübergehend mit Cs besetzt gewesen war, hat nach der Entfernung des Cs die gleiche Größe wie vor der Sinterung. Die vorher durch Sinterung herbeigeführt gewesene Verminderung der Jod-Adsorption kann nur auf eine Oberflächenverkleinerung zurückgeführt werden, nicht auf Oberflächenvergiftung.

Die Adsorption von Cs muß also imstande sein, eine gesinterte Oberfläche weitgehend wieder aufzuspalten.

Wahrscheinlich wird durch die Sinterung die zugängliche Oberfläche der Salzschicht dadurch verkleinert, daß die CaF_2-Lamellen sich nähern und über gewisse Strecken sich aneinanderlegen, indem die Oberflächenionen der Lamellen mit van der Waalsschen Kräften an die Ionen der nächsten Lamelle gebunden werden. So werden die zwischenlamellaren Räume beseitigt oder verschlossen. Jedenfalls bildet das Koordinationsgitter der einen Lamelle keine Fortsetzung des Koordinationsgitters des anderen. Sonst wäre es Rekristallisation, d. h. die Kristallitengröße müßte sich geändert haben.

Legen sich die Lamellen aneinander, so wird eine Art Schichtgitter gebildet. Die Energie zum Wiederaufspalten einer zusammengefallenen Oberfläche wird nicht größer sein als die Spaltungsenergie des Schichtgitters. Dazu wird die Adsorptionsenergie des Cs am CaF_2 genügen.

Die Analogie dieser Erscheinung mit dem Verhalten von Gelatine in Wasser oder flüssigem Ammoniak gestattet, auch hier von einer Quellung der lamillar aufgebauten CaF_2-Schicht durch adsorbiertes Cs zu sprechen.

Ganz ähnlich ist es bei den von K. Fredenhagen (1926) untersuchten Alkali-Graphit-Verbindungen. Nach der röntgenographischen Feststellung von A. Schleede (1932) handelt es sich hierbei um Einlagerung von Alkali-Atomen in Schichten zwischen den C-Atomen.

Im Gegensatz zu den von U. Hofmann (Kolloid-Z. **69**, 351, 1934) beschriebenen lamellar-dispersen Systemen und Reaktionen (Bildung und Quellung des Graphitoxyds, Montmorillonit) geht aber wahrscheinlich die Quellung der CaF_2-Schichten durch adsorbiertes Cs nicht weiter als die vorgebildete, d. h. vor der Sinterung vorhanden gewesene Lamellendicke hinaus. Ein normales CaF_2-Gitter kann nicht durch Cs aufgespalten werden.

Im Gegensatz zum Graphit treten beim CaF_2 keine stöchiometrischen Verbindungen auf.

Mehrstündiges Erhitzen des CaF_2 auf 450° C bringt eine Verminderung der Cs-Adsorption, weil jetzt teilweise Rekristallisation eingetreten ist. Das Cs kann hier das Gitter nicht aufspalten. Das hindert die besonders hohe Gitterenergie des CaF_2, die auch die Aufnahme von H_2O- und NH_3-Molekülen verhindert. Jedoch können unter dem Einfluß höherer Temperatur (200° C) oder elektrischer Felder Elektronen aus den adsorbierten Cs-Atomen in das Gitter eintreten und dort zur Bildung von eingebauten Cs-Atomen Anlaß geben.

Der Begriff der oberflächenvergrößernden interlamellaren Quellung kommt auch in Betracht zur Deutung von Adsorptionsvorgängen, die J. W. Mc Bain „The sorption of gases and vagors by solids" (**1923**, 390) beschrieben hat. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Gapon, Je. N., **Erforschung von Austauschreaktionen. I. Austausch zweier Kationen, bei denen die Austauschfähigkeit und Adsorptionskapazität zusammenfallen.** (Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. [russ. Chimitscheskii Shurnal Ser. A., Shurnal obtschei Chimii] **7**, 1447, 1937.)

Verf. bestimmt die Adsorptionsisotherme von H^+, Na^+, K^+ an Erden, die mit Ca^{++} und Mg^{++} gesättigt sind. Erich Hoffmann.

Gapon, Je. N., **Untersuchung von Austauschreaktionen. II. Über die Bedingungen der Anwendbarkeit der empirischen Gleichung von Fageler für die Adsorption von Kationen.** (Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. [russ. Chimitscheskii Shurnal Ser. A., Shurnal obtschei Chimii] **7**, 1453, 1937.)

Die Anwendbarkeit der empirischen Formel von Fageler für die Austauschadsorption wird an Bodenarten, die mit Ca^{++} gesättigt waren, untersucht. Die Gleichung ist am besten in Gebieten hoher Konzentrationen anwendbar. Bei kleinen Konzentrationen gibt die Formel Abweichungen. Erich Hoffmann.

Bach, N. A., und A. A. Rakow, **Elektrochemie der Platinsole II. Die Natur der elektrischen Leitfähigkeit der Sole.** (J. physik. Chem. [russ. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 18, 1937, Moskau, Karpowsches Physico-chem. Inst.)

Verff. koagulieren durch Ausfrieren Pt-Sole, die durch Zerstäubung mit Wechselstrom in der Atmosphäre von H_2, O_2 und Luft gewonnen wurden. Die elektrische Leitfähigkeit der im H_2-Strom hergestellten Pt-Sole steigt mit der Konzentration. Die Flüssigkeit, die nach dem Ausfrieren des Sols erhalten wurde, ist identisch mit der intermizellaren Flüssigkeit. Aus den Resultaten folgt, daß das Kolloid aus Pt-Teilchen und H^+, welche die äußere Lage der Doppelschicht bilden, besteht. Bei den im O_2-Strom hergestellten Solen bleibt die Differenz der Leitfähigkeit des Sols und der der ausgefrorenen Flüssigkeit konstant, unabhängig von der Konzentration des Sols. Die im Luftstrom hergestellten Sole haben ähnliche Eigenschaften, wie die im O_2-Strom hergestellten. Erich Hoffmann.

Arbusow, K. N., und B. N. Grebentschikow, **Zur Frage der Untersuchung der Schaumbeständigkeit. I. Kinetik der Schaumsynärese.** (J. physik. Chem.

[russ. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 32, 1937, Sumakand, Univ.)

Verff. konstruierten einen Apparat, der eine einfache Erzeugung von Schäumen gestattet. Das Prinzip besteht darin, daß die zu zerschäumende Lösung durch ein Schott'sches Filter in ein Gefäß gepreßt wird, in dem Unterdruck herrscht. Das Gefäß läuft unten in eine enge Röhre aus, in der man die beim Zerfall des Schaumes sich bildende Flüssigkeitsmenge ablesen kann. Verff. prüften 0,2—2proz. Saponinlösungen. Anfangs findet die Abscheidung der Flüssigkeit proportional der Zeit statt, um sich bei ca. 90 Proz. asymptotisch der Zeitachse zu nähern.
Erich Hoffmann.

Kandelaki, B., G. Kikodse und N. Dolidse, **Eigenschaften und Struktur von organischen thixotropen Gelen.** (J. physik. Chem. [russ. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 524, 1937, Tbilis.)

Verff. untersuchen die Thixotropie von 1,5-, 2- und 2,5proz. Agar—Agar und 2—3proz. Gelatinelösungen. Durch Messung der Viskosität beim Erwärmen und beim Abkühlen wurde das Temperaturoptimum, bei welchem das thixotrope Erstarren eintritt, festgestellt. Es liegt für Agar—Agarlösungen bei ca. 40°, für Gelatinelösungen zwischen 24—26°.
Erich Hoffmann.

Asurew, K., und N. Sserdjukowa, **Untersuchung der Eigenschaften von Emailschlicker, I. Sekundäres Fließen und Thixotropie.** (Chem. J. Ser. B., J. angew. Chem. [russ. Chimitscheskii Shurnal, Ser. B., Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 1894, 1938, Rostow am Don.)

Verff. machen für die Erscheinung des sekundären Fließens des flüssigen Emailschlickers dessen hohe Alkalität verantwortlich. Die Alkalität bewirkt eine Erhöhung der Beweglichkeit und die Neigung zur Thixotropie.
Erich Hoffmann.

Kotschanowski, A. M., **Zur Frage über die Natur der Ionenaktivierung in Lösungen der lyophilen Kolloide.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 321, 1937, Kiew Univ.)

Verf. untersucht die Erscheinung der Ionenaktivierung in Gelatine, Agar—Agar und Stärkelösungen. Überschichtet man ein $AgNO_3$-haltiges Gel dieser Stoffe mit einer NaCl-Lösung, so bildet sich ein AgCl-Niederschlag, der sich nach Maßgabe der Diffusion der Cl-Ionen im Gel ausbreitet. Das Wachstum geht um so rascher vor sich, je verdünnter das $AgNO_3$ im Gel ist. Setzt man der eindiffundierenden NaCl-Lösung $Co(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $Cn(NO_3)_2$ zu, so kann man beobachten, daß das Wachstum des AgCl-Niederschlags langsamer vor sich geht, als im Falle einer reinen NaCl-Lösung unter sonst gleichen Bedingungen. Verf. schließt daraus, daß die eindringenden $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ oder $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ in der Gelatinelösung freimachen und so ihre Konzentration erhöhen. Da bei den untersuchten Stoffen eine Komplexbildung kaum in Frage kommt, schließt Verf., daß die Ionenaktivierung durch Adsorption an die lyophilen Kolloide zustande kommt.
Erich Hoffmann.

Fokina, N., **Einige Untersuchungen der intra- und intermizellaren Quellung des Kollagens bei $p_H = 5$.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 337, 1937.)

Verf. untersucht die Quellung des Kollagens in Säuren durch Messung der Kontraktion der gequollenen Faser mittels optischer Methoden und Ermittlung ihrer mechanischen Eigenschaften. Im p_H-Bereich 7—3,5 findet keine Änderung der Struktur der Mizellen und Kristallite statt. Im p_H-Bereich 3,5—1 findet eine Veränderung der Struktur der Faser statt, die sich in einer vollständigen Desorientierung der Mizellen äußert.
Erich Hoffmann.

Kandelaki, B. S., und J. Mikadse, **Die Struktur und die Eigenschaften des kolloiden Askanton.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 395, 1937, Grusin. Filiale d. Akademie d. Wiss.)

Die Teilchen des Askantonsols sind negativ geladen und das Sol selbst ist polydispers. Bei der Koagulation mit Kationen gilt die Valenzregel. Die Sole sind thixotrop. Die Askantongele haben eine fadenförmige Struktur.
Erich Hoffmann.

Fokina, N., **Untersuchung der Kollagenfaser während des Alkaliquellungsprozesses.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 425, 1937.)

Verf. untersucht die Quellung der Kollagenfaser in Natronlauge und die damit einhergehenden Veränderungen. Im p_H-Intervall 8—11 ist eine bedeutende Veränderung im Bau der Mizellen und Kristallite nicht anzunehmen. Im p_H-Intervall 12—13 ändert sich die innere Struktur und es tritt eine vollständige Desorientierung der Mizellen ein. Die Wirkung der Lauge auf die Faser ist weniger ausgeprägt als die Wirkung der Säure.
Erich Hoffmann.

Gapon, J. N., und A. N. Iwanow, **Über die Abhängigkeit der Austauschadsorption von der Verdünnung.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 443, 1937.)

Verff. untersuchen die Austauschadsorption an Schwarzerde aus Mironow an den Systemen: XCa + CH_3COONH_4, XCa + NaCl, XH + $BaCl_2$, XH + NaCl. Die Adsorptionskapazität der Schwarzerde beträgt 28,1 mg Äquivalente auf 100 g Erde.
Erich Hoffmann.

Silenkow, I., I. Perski und L. Fedotowa, **Über die dielektrischen Konstanten des auf dem Silikagel adsorbierten Wassers.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 537, 1937, Inst. f. Kolloidchemie.)

Verff. finden, daß die DE.-Konstanten von adsorbiertem Wasser, Azeton, Chloroform und Benzol die gleichen sind wie im reinen Zustand.
Erich Hoffmann.

Tarejew, B. M., **Die elektrokinetischen Erscheinungen in Dielektriken. II. Ablenkung der Teilchen mit dem Querfeld.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 581, 1937, Moskau.)

Läßt man senkrecht auf die bewegten geladenen Teilchen eines Kolloids ein magnetisches Feld H einwirken, so werden diese abgelenkt. Der Ablenkungswinkel α ergibt sich zu $tg\alpha = H\zeta\varepsilon/6\pi\eta$, ε DE des Dispersionsmediums, ζ elektrokinetisches Potential, η Viskosität. Läßt man senkrecht zur Bewegungsgeschwindigkeit c der Teilchen ein elektrisches Feld E einwirken, so werden diese um den Winkel β, der sich aus $tg\beta = E\zeta\varepsilon/6\pi\eta c$ berechnet, abgelenkt. Die Messung von α und β ergibt daher die Möglichkeit, die das System charakterisierenden Parameter zu berechnen.
Erich Hoffmann.

Gaponenkow, T. K., **Die Einwirkung der organischen Stoffe auf die Stabilität von Arabanhydrosolen.** (Colloid J. [russ. Kolloidny Shurnal] **3**, 663, 1937.)

Verf. untersucht die Viskosität von 2, 1 und 0,5proz. Arabansolen bei Zusatz von Alkohol, Azeton und Äthyläther. Bei Zugabe der genannten obigen

Stoffe nimmt die Viskosität ab, was auf eine Abnahme der Hydratation der Mizellen zurückzuführen ist. Erich Hoffmann.

Chaikin, S., **Über den Mechanismus der Viskosität der Flüssigkeiten.** (Physik. Z. Sowjetunion **9**, 504, 1937.)

Von der Annahme ausgehend, daß eine Flüssigkeit aus Molekülgruppen von ultramikroskopischen Dimensionen und kristalliner Struktur besteht und daß zwischen diesen Gruppen Reibungskräfte von derselben Größenordnung bestehen wie am festen Körper und unter Berücksichtigung der Brownschen Bewegung kommt Verf. für die Viskosität zur

Formel $\eta = f_0 \sqrt{\varrho}\, \Delta l^{3/2} / \gamma \sqrt{kT}$

f_0 Resultierende der Reibungskräfte, D der Flüssigkeit, Δl Seitenlänge der kubisch angeordneten Molekülgruppen, T Temperatur, k Boltzmann'sche Konstante. Für die Änderung der Viskosität mit der Temperatur kommt Verf. zur Formel $\eta = A/\sqrt{T}\,(T+T_0)^5$ A Konstante, T_0 ist durch die spezifische Wärme und die Schmelzwärme definiert. Erich Hoffmann.

Modestow, A. Ja., **Zur Frage der Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur.** (Physik. J. Ser. A., J. exp. Theoret. Physik [russ. Fisitscheski Shurnal, Ser. A., Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **7**, 890, 1937.)

Verf. prüft die von Chaikin (vgl. vorstehendes Referat) abgeleitete Formel für die Abhängigkeit der Viskosität mit der Temperatur an Wasser, Br_2, Azeton, einigen niederen Fettsäuren und Alkoholen nach. Die η-, T-Kurve läßt sich für die untersuchten Flüssigkeiten in zwei sich schneidende Gerade zerlegen. Erich Hoffmann.

Polson, A., **Diffusionskonstanten der Aminosäuren.** (Biochemical J. **31**, 1903, 1937.)

Das Molekulargewicht ist nicht allein maßgebend, sondern auch die Form der Teilchen. Eine langgestreckte Form des Moleküls setzt die Diffusionsgeschwindigkeit herab.

Der höchste Wert wurde bei Glykokoll, der niederste bei Arginin gefunden. R. E. Lg.

Errera, J., W. Oostveen und H. Sack, **Magnetische Doppelbrechung von Eisenoxyd-Solen.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 185, 1938.)

Das verschiedene Verhalten im konstanten Feld und im Wechselfeld spricht dafür, daß in diesen Solen zwei Arten von Teilchen mit verschiedenen großen Verweilzeiten vorliegen: I. Gruppen von mehreren Teilchen mit permanentem Moment und 0,5 bis 0,02 Sekunden Verweilzeit. II. Anisotrope Teilchen mit etwa 0,001 Sekunden Verweilzeit. R. E. Lg.

Joshi, Shr. S., und S. S. Kulkarni, **Treppen-Effekt bei der langsamen Koagulation des Arsensulfid-Sols.** (Bull. chem. Soc. Japan **12**, 145, 1937.)

Bei der durch H_2SO_4 herbeigeführten Koagulation nimmt der Brechungsindex mit der Zeit nicht kontinuierlich ab (wie es nach Smoluchowski zu erwarten wäre), sondern sprunghaft. R. E. Lg.

Koets, P., **Koazervation der Amylophosphorsäure mit Proteinen.** (J. physic. Chem. **40**, 1191, 1937.)

Bei einem gewissen p_H-Bereich unterhalb dem isoelektrischen Punkt des Proteins wird ein Minimum der Viskosität des Gemisches erreicht. — Amylopektin wird als ein Koazervat von Amylophosphorsäure mit geringer Proteinmenge aufgefaßt. Die wenig Protein enthaltende Kartoffelstärke ist stark negativ geladen. Die proteinreiche Weizenstärke dagegen fast ungeladen. R. E. Lg.

Peterlin, A., **Viskosität und Teilchenform.** (Naturwiss. **26**, 168, 1938.)

Es wird die spezifische Viskosität von verdünnten Suspensionen starrer, ellipsoidischer, rotationssymmetrischer Teilchen einer Größe von weniger als 10^{-4} cm nach folgenden Gedankengängen berechnet: Die spezifische Viskosität solcher Suspensionen ist proportional der Konzentration, wobei der Proportionalitätsfaktor seinerseits vom Achsenverhältnis der Rotationsellipsoide abhängt. Es werden zwei Grenzfälle unterschieden: der Fall rein hydrodynamisch bedingter Bewegung und der Fall totaler Brown'scher Bewegung. Zwischen diesen beiden Grenzfällen tritt durch die Strömung eine allmähliche Ausrichtung der Teilchen ein; unter der Bedingung der Stationarität läßt sich die Richtungsverteilung der Teilchenachsen berechnen. Die Tatsache, daß alle Suspensionen nichtkugelförmiger Teilchen Strukturviskosität aufweisen müssen, wird praktisch dadurch eingeschränkt, daß bei Lösungen kleiner Moleküle der Einfluß der Strömung sich erst bei extrem hohen Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar machenkann, umgekehrt ist bei Lösungen hochmolekularer Stoffe zu beachten, daß die Theorie nur für die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Viskositätswerte gilt, da sie eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen nicht berücksichtigt. — Eine ausführliche Veröffentlichung der Theorie soll (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Peterlin) voraussichtlich in der Physik. Z. folgen. Wa.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Jones, F. L., **Bestimmung der Teilchengröße von feinkörnigen Schleifmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 45, 1938.)

Das Sedimentationsverfahren gibt gute Werte für Körnchen, die ein Sieb Nr. 325 passieren, deren mittlere Teilchengröße > etwa 40 μ beträgt. Feinere Pulver werden am besten durch Mikroprojektion ausgemessen. Ein im Mellon Institute hierfür ausgearbeitetes Verfahren wird beschrieben. Pr.

Brill, R., und F. Halle, **Über das kautschukähnliche Verhalten eines Kunststoffes (Oppanol).** (Naturwiss. **26**, 12, 1938.)

Oppanol läßt sich bei Zimmertemperatur auf das 15fache reversibel dehnen. Dabei tritt Erwärmung und im Röntgendiagramm Faserstruktur auf, während der ungedehnte Stoff amorph ist. Während die Faserperiode beim Naturkautschuk 8,20 Å ist, ist sie hier 18,5 Å. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Sekera, F., **Die Strukturanalyse des Bodens.** (Bodenkunde, Pflanzenernährung **6**, 259, 1936.)

Das Hohlraumvolumen des Bodens zerlegt

Sekera in Anteile verschiedener Porengröße dadurch, daß er die Wassermengen bestimmt, die sich durch Anlegen bestimmter Saugspannungen einer Bodenprobe entziehen lassen. Nach Bechhold ist eine Saugspannung $p = \frac{2\,a^2}{d \cdot 10^4}\,at$ notwendig, um eine mit Wasser gefüllte Kapillare vom Durchmesser d (in mm) zu entleeren. Da diese Beziehung nur für zylindrische Kapillaren gilt, hat d im Boden die Bedeutung eines Äquivalentdurchmessers.

Sekera unterscheidet einen dynamisch wirksamen Kapillarraum über 3 μ Äquivalentdurchmesser und einen dynamisch unwirksamen unter 3 μ. Die Bestimmung selbst geschieht mit Hilfe einer von den Glaswerken Schott u. Gen., Jena, hergestellten Kapillarimetermembran nach Sekera, die gestattet, Saugspannungen bis 1 At auf die Bodenprobe zu übertragen. Die Kapillarimetermembran besteht aus einer äußerst feinporigen Glassintermasse mit feinverteiltem metallischem Silber (oligodynamische Wirkung auf Mikroorganismen) auf einer grobporigen Glassintermasse als Träger. Es wird eine Einteilung der Bodenkapillaren gegeben:

Äquivalentdurchmesser
über 30 μ . . . . grobe Kapillaren.
3—10 μ . . . . mittlere Kapillaren.
unter 3 μ . . . . feine Kapillaren.

Die Strukturanalyse nach der neuen Methodik ist an verschiedenen Bodenarten durchgeführt.
Knöll.

Hilsch, R., **Über die Diffusion und Reaktion von Wasserstoff in KBr-Kristallen.** (Ann. Physik [5] **29**, 407, 1937.)

Weitere Stützen für die Gleichsetzung von U-Zentren mit KH-Molekülen. Der Wasserstoff diffundiert bei 680° in Molekülform ein. R. E. Lg.

Fricke, R., **Über das amorphe, inaktive Eisen-(III)-oxydhydrat von Alfons Krause.** (Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 128, 1938.)

A. Krause hatte es erhalten durch Eingießen von verdünnter $Fe(NO_3)_3$-Lösung in kochende 2 n NaOH. Fricke führt die Eigenschaften zurück auf einen SiO_2-Gehalt, der aus dem Glas stammt. Diese Gallerte altert nur langsam. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Stavely, H. E., und W. Bergmann, **Die Photoaktivität des bestrahlten Cholesterins, ein pseudophotographischer Effekt.** (Amer. J. Cancer **30**, 749, 1937.)

Die von Roffo beobachteten Wirkungen, auch die auf Silberchromatringe, sind nicht auf eine Strahlungswirkung zurückzuführen, sondern auf die Bildung von H_2O_2 oder anderer Peroxyde. R. E. Lg.

Tsuge, Sh., und Y. Sanada, **Über die Veränderungen des kolloidosmotischen Drucks des zu- und abströmenden Blutes der Leber beim anaphylaktischen Shock.** (Tohoku J. exp. Med. **32**, 587, 1938.)

Die Umstellungen des Eiweißstoffwechsels beim anaphylaktischen Shock, die schon seit Widal (1920) bekannt waren, ließen auch eine Änderung des kolloidosmotischen Drucks vermuten. In dem aus der Leber strömenden Venenblut zeigt sich eine Steigerung. Es scheinen kleinmolekulare Eiweißkörper in die Lebervene gesandt zu werden. R. E. Lg.

Bauer, M., **Verhütung von Silikose durch metallisches Aluminium.** (Arbeitsschutz **1937**, 291.)

Tierversuche sprechen dafür, daß gleichzeitige Zufuhr von Al-Staub diese Wirkung des Quarzstaubes verhindern kann. R. E. Lg.

Brewig, A., **Permeabilitätsänderungen der Wurzelgewebe, die vom Sproß beeinflußt werden.** (Z. Bot. **31**, 481, 1937.)

Der mikropotetometrisch bestimmte Permeabilitätswiderstand junger Vicia-Wurzeln wird analog dem Ohm'schen Gesetz definiert als Druck in Zehntel-at, durch den 1 mg Wasser/Std. und cm Wurzellänge aus der Außenlösung in die Gefäße (und umgekehrt) befördert wird. Die von der Verdunstung des Sprosses bedingte Änderung der Wasseraufnahme ist nicht mit einer Saugkraftänderung verbunden, sondern beruht auf einer solchen des Permeationswiderstandes; mindestens werden Regulationen der Wasseraufnahme des Sprosses durch solche Permeabilitätsschwankungen der Wurzelzellen hinreichend erklärt. —r.

Schumacher, W., **Weitere Untersuchungen über die Wanderung von Farbstoffen in den Siebröhren.** (Jb. wiss. Bot. **85**, 422, 1937.)

In Fortführung der Versuche (s. Kolloid-Z. **81**, 246) werden entgegen Rhodes die Siebröhren als Transportbahn des Fluoreszeins erwiesen; Äskulin wandert ebenso, wenn auch — wohl infolge geringerer Löslichkeit — langsamer. Es soll sich bei dem Stofftransport in Siebröhren auf Entfernung von vielen cm um eine vom Lösungsmittel und vom Vorkommen fremder Moleküle unabhängige Molekularbewegung handeln. —r.

Borriss, H., **Die Beeinflussung des Streckungswachstums durch Salze, I.** (Jb. wiss. Bot. **85**, 732, 1937.)

Unter Ausschaltung der schädlichen Wirkungen der Einsalzlösungen durch kurze Versuchsdauer wird für Na- und K-Salze (10^{-2} bis 10^{-3} mol.) eine Förderung der hypokotylen Streckung etiolierter Keimlinge (Spergula, Silene), für Ca- Salze deren Herabsetzung gefunden; Anionen sind nur von geringem Einfluß, eine C_H-Zunahme im Medium vermutlich ohne Bedeutung für den Effekt (obgleich dieser durch Humuserde oder ionenarmes Leitungswasser gleichfalls hervorgerufen wird). Daß die Einflüsse auf Wurzelwachstum weniger eindeutig sind, möchte sich aus der Komplizierung infolge der Zellteilungen ergeben. —r.

Rehm, S., **Der Einfluß der Borsäure auf Wachstum und Salzaufnahme von Impatiens balsamina.** (Jb. wiss. Bot. **85**, 788, 1937.)

H_3BO_3 reguliert die Ionenaufnahme, indem die der Kationen gesteigert, die der Anionen relativ herabgesetzt wird; höchstens das NO_3' wird unter bestimmten Bedingungen am Eintritt begünstigt. Zur Deutung wird angenommen, daß die Bildung von Komplexen der B-Verbindungen mit Plasmakolloiden den IEP. der die Ionenaufnahme regulierenden Strukturen verschiebt. —r.

Strugger, S., **Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung über die Speicherung und Wanderung des Fluoreszeinkaliums in pflanzlichen Geweben.** (Flora **132**, 253, 1938.)

Aus azidimetrisch abgestuften Puffern wird der

Farbstoff vom Protoplasma frischer oder alkoholfixierter Zellen (Allium, Helodea) elektroadsorptiv gespeichert (Bestätigung der Bethe'schen Regel!); junge Zellen speichern allerdings bis ins schwach alkalische Gebiet optimal. Die Membranen speichern im fixierten Zustande nur unterhalb des IEP (bei positiver Ladung), frisch unter bestimmten Bedingungen auch oberhalb, dann aber als Imbibitionsfärbung. Der Farbstoff wandert primär allein in den Membranen (dann aber wird man bei Permeabilitätsbestimmungen der Wände durch Leitfähigkeitsmessungen nur die Werte für die mit Elektrolyten imbibierte Wand erhalten!), nur bei beschleunigter Adsorption (wie etwa in Streckungszonen, in der Mittelrippe des Helodea-Blattes) auch im Protoplasma; nach Eintauchen in Puffergemische (Ansäuern) erfolgt eine reversible Umstimmung der Wanderbahn, auch wird die Membranwanderung durch Plasmolyse (eigene Methode lokalisierter Einwirkung unter Liq. paraff.) oder Narkotisieren gehemmt, durch Abtöten aufgehoben. Die Farbstoffwanderung erfolgt wohl in Frey-Wyssling's submikroskopischem Kapillarsystem (s. Kolloid-Z. **80**, 239) und beruht vermutlich weder auf einfacher Diffusion, noch Elektrophorese, eher auf der Mitwirkung intramembranöser lipoidreicher Plasmafilme (Fortbildung der Sachs'schen Imbibitionstheorie für Wasser- und Stoffbewegungen). — Ähnliche Versuche mit Äskulin, Primulin, Sulforhodamin B und G und dem kathodischen Berberinsulfat. —r.

Bungenberg de Jong, H. G., G. G. P. Saubert und H. L. Booy, **Der Einfluß der Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate, V—VI.** (Protoplasma **30**, 1, 53, 1938.)

Unter den unter Ausschluß von Aminen untersuchten zahlreichen weiteren Stoffen (Mitt. V) gibt es neben solchen, die ohne Rücksicht auf den Molekülbau allgemein „verdichtend" (s. Kolloid-Z. **82**, 230) wirken (Fettsäuren), andere, bei denen Wirkungssinn und Wirksamkeit durch Anzahl, Anordnung und Bindungsart der C-Atome im Kohlenwasserstoffgerüst des Moleküls und Art, Anzahl und Stellung substituierter Gruppen bestimmt werden. Gedrängter Bau des Moleküls und möglichst zentrale Stellung einer einzeln vorkommenden hydrophilen Gruppe oder die möglichst verteilte Anordnung mehrerer hydrophiler Gruppen (alkoholisches Hydroxyl, Äther-, Keton-, Estersauerstoff, O- und N-haltige Gruppen in Urethanen, Aniliden und Harnstoffverbindungen, S- und N-haltige des Thioharnstoffs, Nitrilo-Stickstoff, Sulfongruppe) über die ganze Moleküloberfläche begünstigen meist die „schwellende" Wirkung der hydrophilen Gruppe vor der „verdichtenden" des Kohlenwasserstoffgerüstes. Aus Vergleichen der in homologen Reihen gefundenen Konzentrationen gleicher Wirkung wird geschlossen, daß sich die Kohlenwasserstoffketten verdichtend wirkender Moleküle parallel zu den Oleationen stellen, jene schwellend wirkender Moleküle aber schräg; die Wirkungsumkehr bei einer gewissen Konzentration bedeutet dann eine Stellungsänderung der Moleküle infolge Abnahme der kohäsionsvermittelnden Eigenschaften durch reichlichen Eintritt von Molekülen. Die schwellende oder verdichtende Wirkung von Molekülgruppen dürfte nicht allein von dem elektrischen Dipolmoment, sondern auch von dessen Lage in der Gruppe ebenso wie von der Polarisierbarkeit bestimmt werden. Deswegen muß neben diesen beiden Molekültypen noch ein Übergang bestehen (Aminstickstoff, Mitt. VI), wenn neben starker Polarisierbarkeit ein weit peripher gelegener Dipol auftritt.

Die weiter untersuchten primären, sekundären und tertiären Amine (Mitt. VI) stimmen mit Ausnahme der ersten Glieder der primären Verbindungen und des NH_3, die verdichtend wirken, überein (wichtig die Benutzung nicht-autosensibilisierter Systeme). Ausführlich begründet wird die Annahme, daß die Wirkung des NH_3 und der primären Amine auf jener der undissoziierten Moleküle beruht. Die vertretene Arbeitshypothese über den teils verdichtend, teils schwellend wirkenden Amin-N vermag die von der Konzentration abhängige Wirkungsumkehr einiger Amine und das Vorherrschen der schwellenden Wirkung bei sekundären und tertiären Aminen zu erklären. Kurz wird endlich der Einfluß von NH- und NH_2-Substitutionen und die Sonderstellung der mit Phenol verbundenen NH_2-Gruppe erörtert. —r.

Lepeschkin, W. W., **Untersuchungen über thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zellen, IV.** (Protoplasma **30**, 39, 1938.)

Die Fortsetzung der Versuche (s. Kolloid-Z. **80**, 372; **82**, 116, 232) ergibt für die untersuchten Leberzellen eine spezifische Wärme von der Größenordnung jener bei Preßhefe. Als eine Art Selbstgärung werden in einer Suspension zerkleinerten Gewebes in 1 Proz. NaCl bei Kalbs- bzw. Rindsleber $\sim$ 0,081 bzw. 0,027 g Kal./Min. und 10 g Trockensubstanz gemessen; die Todeswärme vergifteten Gewebes wird zu 0,57 bzw. 0,50 g Kal./g gefunden. Hieran ist neben der Zersetzungswärme der Zerfallsprodukte zu höchstens $^1/_3$ bis $^1/_2$ eine Koagulationswärme beteiligt, während die Beschädigungswärme allein solche zersetzter Vitaide ist. —r.

Bärlund, H., **Einfluß des Äthyläthers auf die Permeabilität der Chara-Zellen.** (Protoplasma **30**, 70, 1938.)

Bei Behandlung mit 1—2 Vol.-Proz. Äther sinkt in zunehmendem Maße reversibel die Geschwindigkeit der Plasmarotation der Zellen, steigt aber reversibel ihre Permeabilität für Äthylenglykol, Hexamethylentetramin, Trimethylzitrat und Harnstoff (vermutlich ist die relative Löslichkeit jener Substanzen in den Plasmahautlipoiden der narkotisierten Zellen erhöht). Spektrographische Zellsaftanalysen ergeben für die Li-Aufnahme trotz Äthergaben keine Zunahme, womöglich sogar geringe Abnahme (Versuche im Licht und im Dunkeln, bei Zimmertemperatur und im Kühlschrank). —r.

Strugger, S., **Die Vitalfärbung des Protoplasmas mit Rhodamin B und 6 G.** (Protoplasma **30**, 85, 1938.)

Das in azidimetrisch abgestuften Lösungen nicht dissoziierte Rhodamin B (1:1000) wird nicht durch Elektroadsorption, sondern durch seine Lösungsaffinität zu Lipoiden bei Allium-Zellen vom Zytoplasma und der Kernmembran völlig reversibel diffus gespeichert (der idealste Vitalfarbstoff, auch für Färbungsversuche am Chondriom sehr zu empfehlen!); das nur wenig giftigere Rhodamin 6 G verhält sich ähnlich, wird aber auch vom Karyotingerüst des Kernes aufgenommen. —r.

Arens, K., **Manganablagerungen bei Wasserpflanzen als Folge des physiologisch polarisierten Massenaustausches.** (Protoplasma **30**, 104, 1938.)

Die oberseitigen Mn-Niederschläge, die auftreten, wenn die Blattoberseite untergetauchter Wasserpflanzen (Helodea, Potamogeton) nicht mit Bikarbonat in Verbindung steht oder dest. Wasser oder Luft den oberseitigen Kontakt bildet oder ein Mn-Salz von unten her geboten wird, werden nicht nach den Vorstellungen von Nathansohn oder J. Gicklhorn, sondern durch des Verfassers „polarisierten Massenaustausch" bei der Photosynthese (s. Kolloid-Z. **80**, 109) herbeigeführt. Die lokale Verteilung der Niederschläge ergibt sich aus der anatomischen und physiologischen Struktur der Blätter (die Niederschläge als Reagens auf OH'-Bildung; Möglichkeit einer Änderung der Polarität). —r.

Lindahl, P. E., **Über die Beziehung zwischen Cytolyse und Entwicklungserregung des Seeigeleies.** (Protoplasma **30**, 132, 1938.)

Mitteilung von Versuchen, die ebenso wie neuere Erfahrungen hauptsächlich von J. Runnström die Richtigkeit des Grundgedankens von J. Loeb's Lysinhypothese der Entwicklungserregung wahrscheinlich machen; durch Vorbehandlung gerät das Ei in einen Zustand, in dem es durch „Reiz" des Spermiums mit Zytolyse reagiert (Natur dieses Reizes unbekannt). —r.

Wieler, A., **Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der Stärkekörner.** (Protoplasma **30**, 139, 1938.)

Als Antwort auf die Zusammenfassung N. P. Badenhuizen's (s. Kolloid-Z. **82**, 230) weist Verf. auf seine Arbeit in Kolloid-Z. **70**, 79f. (1935) hin, wiederholt seine Gründe für die Annahme der Sphäritnatur der Körner und teilt Beobachtungen über deren Ausbildung innerhalb ihrer Hülle mit. —r.

Hosenfeld, M., **Die Oligodynamie in Theorie und Praxis.** (Chemiker-Ztg. **62**, 3, 20, 1938.)

Übersicht über die Oligodynamie. Cu und vor allem Ag kommen im wesentlichen in Frage. Hemmend wirken alle Ionen, die mit Ag^+ sehr unlösliche Niederschläge geben (vor allem also Br^-, J^-, S^{--}) und sehr viele Kolloide. Deshalb ist eine Sicherheit der oligodynamischen Sterilisierungswirkung in praktischen Fällen nur sehr selten gegeben, und gerade da nicht, wo man sie besonders sucht (z. B. tropisches Oberflächenwasser, Essig, Apfelsüßmost). Pr.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Smialowski, M., **Einige Beobachtungen über die Verteilung von Beimengungen in Metallkristallen.** (Z. Metallkunde **29**, 133, 1937.)

Die Zellenstrukturen, die sich bei Anätzen der aus der Schmelze gezüchteten Einkristalle zeigen, sind durch Ungleichheiten in der Erstarrung bedingt. Sie geben keine Stütze für die Mosaikstruktur. R. E. Lg.

Vater, M., **Das Verhalten metallischer Werkstoffe bei Beanspruchung durch Flüssigkeitsschlag.** (Z. Ver. dtsch. Ing. **81**, 1305, 1937.)

Versuche in Tropfenschlaggeräten und in der Kavitationskammer ergeben, daß kleine Unterschiede in der Oberfläche der verschiedenen Stahlarten große Unterschiede im Angriffsvermögen der aufschlagenden Tröpfchen ergeben. Es ist um so größer, je mehr Poren vorhanden waren. Zur mechanischen Wirkung kommt auch eine Korrosionswirkung. R. E. Lg.

Stericker, W., **Natriumsilikat in Wasser zur Korrosionsverhinderung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 348, 1938.)

Bericht über neuere Erfahrungen mit vielen Einzelheiten. Hygienisch ist nichts einzuwenden. Die Kosten sind niedriger als bei Zusatz von NaOH. Bei $p_H > 6$ ist $Na_2O{:}3{,}25\ SiO_2$ die vorteilhafteste Form von Silikat, bei $p_H < 6$ ist $Na_2O{:}2\ SiO_2$ vorzuziehen. In einzelnen Fällen liegt der Schutz von Eisenrohren zwischen 73 und 80 Proz. Pr.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Jenkel, E., **Die Vorgänge bei der Abkühlung von Gläsern und Kunstharzen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 796, 1937.)

Aus der Dehnung eines belasteten Fadens von glasigem Selen wird die Abhängigkeit der Viskosität dieses Glases von der Temperatur berechnet. Da sich bei etwa 30° C, wo der Transformationspunkt des Se vermutet worden war, in der Kurve kein Knick findet, bedeutet die Transformationstemperatur nur die Einfriertemperatur. Dieser Satz wird gestützt durch Beobachtungen über die Volumänderung des glasigen Kolophoniums mit der Temperatur. Gibt man dem Glas eine hinreichende Zeit zur Einstellung, so sind unterhalb des sogenannten Transformationspunktes die Änderungen der Viskosität und des Volumens gleicher Art wie oberhalb. Gläser lassen sich deshalb besser kennzeichnen durch Angabe der Einfriertemperatur, bei der die zeitliche Volumänderung eine bestimmte Geschwindigkeit erreicht. R. E. Lg.

Warren, B. E., und J. Biscoe, **Die Struktur von Quarzglas nach röntgenographischen Untersuchungen.** (J. Amer. ceram. Soc. **21**, 49, 1938.)

Nach der Breite des Beugungsmaximums können die im Quarzglas vorhandenen Cristobalitkristalle nicht größer als 8 Å sein. R. E. Lg.

d) Photographie.

Lüppo-Cramer, **Kolloidchemische Beeinflusung der photographischen Entwicklung.** (Phot. Industr. **36**, 479, 1938.)

Die Oxydationsprodukte des Hydrochinons sind kolloid und werden deshalb vom AgBr leichter adsorbiert als der molekulardisperse Ausgangsstoff. Ähnlich wie bei den adsorbierten basischen Farbstoffen kann das zu einer Entwicklungsbeschleunigung führen. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Bailey, A. J., **Über die mechanische Bindefähigkeit von Lignin und Zellulose.** (Paper Ind. **19**, 1273, 1938.)

Löst man das Lignin aus ligninreichen Pappen heraus, so nimmt die Festigkeit nicht ab, wohl aber beim Herauslösen eines Teils der Zellulose.

Da dünne (ligninfreie) Zelluloseblätter unter starkem Druck zu zusammenhängender Pappe verkleben, wird angenommen, daß nicht ein Verfilzen der Fasern den Zusammenhalt bringt, sondern die

Adhäsion der einander genügend genäherten Mizellen. [Ref. rechnet mit einem örtlichen Insgitterspringen von Zellulosekristalliten.] R. E. Lg.

Kratky, O., **Der Zusammenhang von mechanischen Eigenschaften der Faserstoffe mit ihrem mizellaren Aufbau.** (Z. Papier, Pappe, Zellulose, Holzstoff **56**, 2, 1938.)

Durch Flüssigkeiten, die wechselnde Mengen einer quellend wirkenden und einer nicht quellend wirkenden Flüssigkeit enthalten, lassen sich verschiedene Quellungsgrade der Mizelle herstellen. So läßt sich der Einfluß des Quellungsgrades auf die mechanischen Eigenschaften verfolgen. Für Azetylzellulose sind Gemische von Dioxan und Wasser geeignet. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Norris, W. C., **Die Prüfung von Anstrichen auf Kältebeständigkeit.** (Amer. Paint J. **21**, Nr. 42, 7, 1937.)

Untersuchung der Biegeelastizität lackierter Sperrholztafeln in einem mit CO_2 gekühlten Behälter. Da die Lackschicht sich in der Richtung der Holzfaser stärker zusammenzieht als das Holz, sind besonders Risse quer zur Faser zu erwarten. Aber es kommt auch zur Rißbildung in der anderen Richtung, da der oberflächliche Lack früher der Kältewirkung ausgesetzt ist als das darunter liegende Holz. R. E. Lg.

Bradley, T. F., E. L. Kropa und W. B. Johnston, **Trocknende Öle und Harze.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1270, 1937.)

Zwitterpolymere, die man durch Kondensation von Glykolen mit Malein- oder Fumarsäure erhält, lassen sich durch Hitze oder durch Sauerstoff umwandeln und führen zu einer Reihe synthetischer, an der Luft trocknender Harze. Kondensations- und Additionsreaktionen kommen vor, und zwar bei erhöhter Temperatur beide zugleich. Wenn die Zwischenprodukte bei niedriger Temperatur dem ultravioletten Licht und Sauerstoff ausgesetzt werden, so treten nur Additionsvorgänge ein; aber es muß eine solche Kondensation vorausgegangen sein, daß mindestens zwei C=C-Bindungen vorliegen. Die Additionspolymerisation wird durch kleine O_2-Mengen gefördert, und dieser Prozeß wird beschleunigt durch Licht, Wärme und Katalysatoren (insbesondere lösliche Co-Salze), dagegen gehemmt durch Hydrochinon. Die Produkte sind in dieser Hinsicht und mit Bezug auf ihren Aufbau gewissen natürlichen trocknenden Ölen analog. Pr.

Vernon, C. C., und W. W. Rinne, **Oxydation von unbehandeltem („unbodied") Leinöl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1393, 1937.)

(Der Ausdruck „unbodied" gilt gleichermaßen für rohes, gekochtes oder raffiniertes Leinöl, aber kennzeichnet, daß es sich nicht um Standöl handelt. — Ref.) — Phenolformaldehydharze in Gegenwart von Trocknern wirken als Antioxydantien, und zwar proportional der zugefügten Harzmenge. Die Wirkung besteht in einer Verlängerung der Induktionsperiode. Nach der Induktionsperiode zeigt sich keine Änderung. Zusatz von Estergummi neben dem Harz wirkt, wegen des dann geringeren Harzgehaltes, weniger deutlich. Die am deutlichsten wirkende Art Harz wird in ihrer Wirkung gehemmt, wenn ein Oxydationsmittel besonders zugesetzt wird. Pr.

Nicholson, D. G., und C. E. Holley jr., **Trocknen von Leinölfarben.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 114, 1938.)

Man kann die Gewichtsveränderung von Farbfilmen ohne Berührung mit Luft verfolgen. Man findet dann eine Grenzkonzentration von Sikkativ, über die hinaus weitere Zusätze nicht mehr die Trocknung zu beschleunigen vermögen. Unterhalb dieser Grenze verläuft die Trocknung bei stärkerer Sikkativkonzentration nur im Anfangsstadium rascher. Bei Co-naphthenat bzw. Co-resinat ist die Geschwindigkeit der Gewichtszunahme nur vom Co^{++}-Gehalt abhängig, nicht vom Gehalt an Anion. Ist TiO_2 als Pigment zugegen, so verzögert es die Trocknungsgeschwindigkeit des Leinöls auch bei gleichbleibendem Sikkativ-Zusatz. Pr.

Sorenson, S. O., C. J. Schumann, J. H. Schumann und J. Mattiello, **Oiticica- und Tungöle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 211, 1938.)

Bei der Hitzebehandlung dieser Öle zwecks Überführung in Standöl im technischen Maßstab läßt sich der Prozeß bei Oiticicaöl besser regulieren als bei Tungöl. Eine Viskosität von 358 Poisen wurde bei Oiticica erreicht. Der Brechungsindex fällt mit steigender Viskosität, im Gegensatz zum Leinöl. Näheres im Original. Pr.

Carmody, W. H., W. Sheehan und H. Kelly, **Synthetische Harze aus Steinkohlenteer-Kohlenwasserstoffen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 245, 1938.)

Durch Hitzepolymerisation lassen sich aus bisher wertlosen ungesättigten aromatischen Körpern Harze synthetisieren. Ausgangsprodukte sind: Dizyklopentadien, Inden und Kumaron. Ihre Polymere finden Verwendung in der Fließen- und Lackindustrie und in einigen weiteren Sonderfällen. Sie sind chemisch indifferent gegenüber fast allen technischen Salzlösungen, Säuren und Alkalien. Pr.

Mantell, C. L., und R. W. Allan, **Löslichkeit von Naturharzen in Lösungsmitteln und Wachsen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 262, 1938.)

Übersicht und genaue Einzelangaben. Pr.

Berberich, L. J., **Einfluß von elektrischen Gasentladungen auf Kohlenwasserstofföle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 280, 1938.)

Paraffinöle, die normalerweise hohe Oxydationsbeständigkeit aufweisen, geben bei elektrischen Entladungen erhebliche Gasmengen ab. Zusatz aromatischer Verbindungen drückt diese Gasentwickelung erheblich zurück. Dabei tritt eine Hydrierung der Additionsprodukte in Erscheinung, was sich auf indirektem Wege nachweisen ließ. Die Diffusion der betr. Verbindung in den Bereich der Reaktion wird vom Dampfdruck der Verbindung und der Zähigkeit des Öles beeinflußt. Bei erheblicher Verminderung der Gasentwickelung wird die Bildung von Polymerisationsprodukten begünstigt. Pr.

Balsbaugh, J. C., R. G. Larsen und J. L. Oncley, **Elektrische und chemische Studien über Öloxydation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 287, 1938.)

Die apparativen Anordnungen sind wichtig, damit eine Korrelation der physikalischen, chemischen

und elektrischen Eigenschaften möglich ist. Eine neue Quarzzelle für elektrische Untersuchungen wird beschrieben. Der Einfluß der Extraktion durch Lösungsmittel wird dargelegt. Das Ausgangsöl liegt in seinen Eigenschaften mitten zwischen dem Raffinat und dem Solventextrakt. Pr.

Traxler, R. N., **Fließ-Eigenschaften von Asphalten, gemessen in absoluten Einheiten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 322, 1938.)

Beim Studium der Asphaltzähigkeit ist der Bereich der Konsistenzunterschiede ein sehr großer. Bei < 50000 Poisen empfiehlt sich das Kapillarrohr oder der rotierende Zylinder für die Zähigkeitsmessung. Bei größerer Zähigkeit ist das letztere Instrument oder das koaxiale Zylinderfallrohr zu wählen. Durch rheologische Studien findet man, daß es viskose und nichtviskose Asphalte gibt. Man verfolgt durch solche Messungen ferner die Härtung mit zunehmendem Alter, die Thixotropie, die Elastizität, die Änderung der Konsistenz nach der Temperatur; und man bewertet die Zusatz-Füllstoffe. Pr.

Strain, D. E., **Polymerisation von Methyl-Methakrylat in organischen Lösungsmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 345, 1938.)

Genaue Angaben über den Einfluß von: Temperatur, Katalysatoren, Konzentration des Monomeren und spezifischen Einflüssen der Lösungsmittel. Pr.

Zilske, H., **Die Kompressions-Quellungswärme bei Seifen.** (Seifensieder-Ztg. **65**, 17, 38 und 56, 1938.)

Diese Wärmeentwicklung, die bei Seifenpulver und gewalzten Seifenspänen zur Verkohlung führen kann, ist abhängig 1. von dem auf der quellenden Seife lastenden Druck, 2. von nebeneinander feinstverteilter trockner und feuchter Seife, 3. von der Lagerungstemperatur. R. E. Lg.

Holowiecki, K., **Entfärbung natürlicher extrahierter Harze.** (Przemysl Chemiczny **22**, 66, 1938.)

Der Verfasser gibt eine Zusammenstellung verschiedener Entfärbungsmethoden natürlicher Harze. Im Chemischen Forschungsinstitut in Warschau wurde eine Entfärbungsmethode polnischer Harz-Rohstoffe entwickelt. Die Methode ist dadurch charakterisiert, daß eine Mischung von aktiver Kohle (5 Proz.) und Bleicherden (95 Proz.) als Adsorbens verwendet wurde. Die Mischung zeigte eine positive Abweichung von der Additionsregel. Als extrahierendes Lösungsmittel eignete sich besonders gut Benzin in Mischung mit 15 Proz. Pentan. Es werden Versuchsergebnisse angegeben, welche den Entfärbungsprozeß in Abhängigkeit von der Konzentration des färbenden Anteils in Harzen, der Harz-Rohstoffe und anderer Fremdkörper, sowie von der Temperatur vor Augen stellen. R. S.

Reichardt, G., **Die Dauerhaftigkeit der Bücher.** (Papierfabrikant **36**, 85, 1938.)

Fast unvermittelt steht hier nebeneinander die Warnung vor Licht, besonders dem ultravioletten, weil es die Zellulosefaser zerstört, und die Empfehlung einer reichlichen Belichtung, um Bakterien, Pilze und andere Bücherschädlinge zu vernichten. Es fehlt ein Hinweis auf die alten Feststellungen (z. B. Photogr. Arch. **37**, 257, 1896), daß das Licht hauptsächlich durch die Oxydation der Harzleimung schädlich ist. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Steudel, H., **Über die Verdaulichkeit von Brot und Hülsenfrüchten. (Nach Versuchen mit Hilfe der künstlichen Verdauung.)** (Z. ges. exp. Med. **102**, 192, 1937.)

Da ein Teil unverdaut bleibt, nach dem Kochen aber Verdauung herbeigeführt werden kann, wird der Schluß gezogen, daß unverkleisterte Stärke bei der natürlichen Verdauung sich der Überführung in Traubenzucker entziehen kann.

[Durch Heupke ist wiederholt nachgewiesen worden, daß unverkleisterte Stärke restlos abgebaut werden kann, wenn es bei der natürlichen Verdauung zur Wegfuhr der Abbaustoffe kommt. Die Schlüsse aus den Steudel'schen Versuchen sind also nicht berechtigt. Ref.] R. E. Lg.

Bässler, K., und K. Täufel, **Die Feinheit der Mahlung des Kaffees in ihrer Auswirkung auf Extrakt und dessen Koffeingehalt.** (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **1937**, 265.)

Mit steigender Mahlung steigt der Koffeingehalt weniger als der Gehalt an anderen Extraktstoffen. R. E. Lg.

Takácsi-Horváth, D., **Die Untersuchung der chirurgischen Watte.** (Ber. ungar. pharmaz. Ges. **14**, 336, 1938.)

Die „Gramm-Minuten-Zahl" zeigt jenes Verhältnis an, welches zwischen der Dauer des Untersinkens der vorgeschriebenen Menge Watte und der in derselben gebundenen Flüssigkeitsmenge besteht. Es wird vorgeschlagen, dieses zwischen 80 und 50 zu begrenzen. R. E. Lg.

Kröner, W., und G. Steinhoff, **Zur Stärkebestimmung in erfrorenen Kartoffeln.** (Z. Spiritusind. **1937**, Nr. 21.)

Auch nach sorgfältigem Auftauen können die gefundenen Stärkewerte sehr verschieden sein. Ursachen dafür sind: Beim Einfrieren nimmt die Kartoffel an Volumen zu. Beim Auftauen stellt sich das alte Volumen nicht wieder her. Vielmehr tritt ein erheblicher Volumenverlust ein, so daß man zu viel Stärke findet. Die Eiskristalle haben das Zellgerüst gesprengt. Beim Tauen erfolgt Zusammenfallen und Austritt von Kartoffelsaft. Außerdem hat man mit Diffusionsvorgängen zwischen der Kartoffel und dem ungebundenen Wasser zu rechnen. R. E. Lg.

n) Wasser.

Applebaum, S. B., und R. Riley, **„Zeo-Karb H". Neue Methode der Wasserbehandlung zur Entfernung von $NaHCO_3$.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 80, 1938.)

„Zeo Karb H" ist ein künstlicher Zeolith auf Kohlenstoffbasis, der Metallionen gegen H^+-Ionen austauscht und durch Säuren regenerierbar ist. Wasser mit hohem $NaHCO_3$-Gehalt wird von Na^+ befreit und enthält die entsprechende Menge CO_2 nach der Behandlung. Chloride und Sulfate werden in die betreffenden freien Säuren umgesetzt. Man mischt die nötigen Mengen rohen und behandelten Wassers und gelangt so zu einem ganz salzarmen Wasser (75 mg/Lit.), das für Speiseeisbereitung, für Kesselspeisezwecke usw. gut geeignet ist. Pr.

Foulk, C. W., und R. Ulmer, **Feststoffe beim Schäumen von Kesselwasser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 158, 1938.)

Kalziumphosphat beeinflußt das Schäumen kaum. $CaCO_3$ in Gegenwart von durch Natriumaluminat gefällten Feststoffen setzt das Schäumen herab, ebenso $Mg(OH)_2$. — $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ verstärken das Schäumen. — Eine Erklärung für die verschiedenartigen Wirkungen verschiedener Feststoffe findet man nur in ihrer die Stabilität des Schaumes erhöhenden oder vermindernden Wirksamkeit. Pr.

Mac Intire, W. H., und J. H. Hammond, **Entfernung von Fluoriden aus natürlichen Wässern durch Kalziumphosphate.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 160, 1938.)

Man kann lösliche Fluoride aus dem Grundwasser völlig entfernen, indem man sie mit der aktiven Form von Trikalziumphosphat behandelt. Schütteln in der Kälte, Aufkochen mit dem Phosphat oder Filtration durch Schichten von Tripel-Superphosphat sind gleicherweise möglich. Es bildet sich dabei Fluor-Apathit, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Ein Zusatz von 4 Promill des Phosphats ist ausreichend. Die gelösten Phosphate werden beim Kochen in Gegenwart von wenig $Ca(OH)_2$ zusammen mit den Fluoriden ausgefällt; das letztere fällt bei anschließender Belüftung aus. Der Niederschlag wird durch Sedimentation oder Filtration entfernt. Pr.

Adler, H., G. Klein und F. K. Lindsay, **Entfernung von Fluoriden aus Trinkwasser durch Trikalziumphosphat.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 163, 1938.)

Perkolationsversuche mit Trikalziumphosphat führen auch hier zur praktisch völligen Beseitigung der Fluoride. Die Adsorption wird auf die Gelstruktur des Trikalziumphosphats zurückgeführt, welche man im Laufe seines Herstellungsganges beobachten kann. Angaben über den Einfluß der Fluoridkonzentration, der p_H und des Verhältnisses Gesamthärte: Fluoridgehalt werden gemacht. Die Regeneration des Phosphats erfolgt durch Waschen erst mit 1 proz. NaOH und anschließend mit verdünnter HCl. Trikalziumphosphat, dessen Korngröße zwischen den Siebnummern 20 und 40 liegt, ist etwa doppelt so wirksam als aktivierte Tonerde. Pr.

Burrell, H., **Organolithe. Organische basenaustauschende Stoffe.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 358, 1938.)

Carleton Ellis bezeichnet die organischen basenaustauschenden Stoffe als „Organolithe" (im Anklang an die Zeolithe). Gewisse Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte verhalten sich in dieser Hinsicht ähnlich wie Humus und Ligninderivate. Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte Gerbstoffe weisen auch ein zeolithisches Verhalten auf; dies ist um so auffallender, als die Stoffe dabei wasserunlöslich werden. Die verschiedensten Organolithe werden im einzelnen besprochen. Die Organolithe dienen zum Enthärten von Wasser und lassen sich mit NaCl regenerieren. Man kann sie aber auch mit einer Säure regenerieren, deren Anion mit dem ausgetauschten Kation ein lösliches Salz gibt. Ein Vorteil der Organolithe vor den Zeolithen besteht in ihrer Säurefestigkeit. Außerdem läßt sich mit ihnen die Alkalität regeln und Bikarbonat entfernen. Die in das Wasser gehende Säure muß dann allerdings abgestumpft werden. Es besteht die Möglichkeit, Organolithe für die Regeneration von Säuren und für die Adsorption spezieller Kationen zu verwenden. Pr.

Jermolenko, N. F., und N. M. Shuromskaja, **Die Schutzkolloide als Mittel gegen das Ansetzen von Kesselstein.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 2008, 1937.)

Verf. untersuchen Gelatine, Agar-Agar, Stärke und Tannin als Mittel gegen das Anlegen von Kesselstein. Die Schutzkolloidwirkung und die Wirksamkeit obiger Stoffe gehen nicht parallel. Gelatine ist z. B. wirkungslos. Erich Hoffmann.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Dautrebande, L., E. Dumoulin und P. Angenot, **Studium der Antiaerosolfilter aus Alfapaste. Das Durchlässigmachen der Antiaerosolfilter durch die Alterungsprobe mit Wasserdampf. Ihre nachträgliche Regeneration.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 156, 1937.)

Dautrebande, L., P. Angenot und E. Dumoulin, **Studium der Antiaerosolfilter aus Alfapaste. Schutz der Antiaerosolfilter gegen Feuchtigkeit durch eine Schicht einer entwässernden Substanz.** (C. R. Acad. Sci. **205**, 329, 1937.)

Die Antiaerosolfilter aus Alfapapier werden bei der „Alterungsprobe", d. h. bei längerer Behandlung mit stark wasserdampfhaltiger Luft durchlässig für ein Methylenblau-Aerosol (0,1 g pro m^3). Durch längere Behandlung mit einem konzentrierteren Methylenblau-Aerosol (0,5 g pro m^3) können solche durchlässig gewordenen Filter wieder abgedichtet werden. — Anderseits kann man durch Vorschalten einer Schicht trockenen Kieselsäuregels oder aktiver Kohle die Filter für längere Zeit vor dem Durchlässigwerden im Wasserdampf schützen. P. M.

Kargin, W. A., und H. J. Winetzkaja, **Die Anwendung der Elektrodialyse zur Reinigung der Zellulose und ihrer Derivate.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10**, 788, 1937.)

Mittels Elektrodialyse gelingt es, den Aschegehalt unter 0,01 Proz. herabzusetzen. Erich Hoffmann.

Markow, W. K., und N. A. Nagernaja, **Die Änderung der Silikageleigenschaften beim Auswaschen als Folge der Veränderung ihrer submikroskopischen Struktur.** (Chem. J. Ser. B., J. angew. Chem. [russ. Chimitscheskii Shurnal Ser. B., Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 853, 1837.)

Verff. untersuchen die Struktur von einigen nach verschiedenen Verfahren hergestellten Silikagelen. Ein aus saurer Lösung gefälltes und bei Zimmertemperatur vorgetrocknetes Gel füllt fast alle seine Poren bei einem H_2O-Dampfdruck von 5 mm Hg. Wird jedoch solch ein Gel mit Lauge durchgewaschen, so verliert es diese Eigenschaft. Aus neutraler oder alkalischer Lösung gefällte Gele füllen bei dem gleichen Wasserdampfdruck nur ca. den 8. Teil ihrer Poren aus. Letztere Gele kann man durch Waschen mit angesäuertem H_2O aktivieren. Die Ausdehnung der intermizellaren Hohlräume wird durch Peptisierung des Gels begünstigt. Bei hohen Temperaturen erleiden die Gele, die unter dem Einfluß von Kapillarkräften stehen, eine kleinere Zusammenpressung, als

die bei niedriger Temperatur getrockneten, was auf die Abnahme der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur zurückzuführen ist.
Erich Hoffmann.

Palkin, A. P., und A. L. Kolossnikow, **Die Darstellung der Karbosilikagele und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften.** (Chem. J. Ser. B., J. angew. Chem. [russ. Chimitscheskii Shurnal, Ser. B., Shurnal prikladnie Chimii] **10**, 1879, 1937.)

Zur Darstellung des Karbosilikagels mischt man einer Wasserglaslösung aktivierte Kohle zu und versetzt schließlich mit HCl. Die Aktivierung wird bei 240—250° vorgenommen. Die größte Aktivität beobachtet man bei Gelen, die ca. 83,5—82,8 Proz. SiO_2 und 9,1—10,5 Proz. Kohle enthalten. Die Aktivität der Karbosilikagele ist größer als die auf Grund der Additivität der Komponenten berechnete.
Erich Hoffmann.

Killeffer, D. H., **Absorption von Kohlendioxyd.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 1293, 1937.)

Kohlendioxyd wird von Sodalauge reversibel absorbiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering. Veränderung der Viskosität der Lösung kann nicht von Bedeutung sein, wohl aber Beeinflussung der Oberflächenspannung. Zusatz von 1 Proz. Formaldehyd beschleunigt die Absorptionsgeschwindigkeit um 115 Proz., von 0,5 Proz. Tergitol 3 (Na-Alkoholsulfonat) um 50 Proz. Es scheint also darauf anzukommen, den Widerstand des flüssigen Films zu erhöhen. (Die Versuche wurden in einem mit Raschigringen gepackten Turm im einfachen Gegenstrom ausgeführt.) Pr.

Work, L. T., **Entwickelung auf dem Gebiet des Mahlens.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 130, 1938.)

Die neuen Mühlentypen für das Quetschen und das Pulverisieren werden kritisch besprochen. Werkstoffe, Antriebe, Zuführungen, Sichter und Sammler neuer Art und energie- und abnützungssparende Vorrichtungen ermöglichen den Bau dieser neuen Typen.
Pr.

Wenusch, A., und E. Molinari. **Über die festflüssigen Bestandteile des Rauches von Zigaretten-Papieren.** (Pharmaz. Zbl. **79**, 148, 1938.)

Hülsen wurden mit zerschnittenem Zigarettenpapier gefüllt, das aus Hanf- und Leinwandfasern mit $CaCO_3$ und $MgCO_3$ (zur Verbesserung des Verglimmens) besteht. Der mit dem Kapillarverfahren aufgefangene Rauch reagiert sauer und besteht aus organischen Säuren, Aldehyden, Azeton und Polyphenolen. R. E. Lg.

Wahls, H. A., **Gichtstaub, ein deutscher Isolierstoff aus der Roheisengewinnung.** (Brennst.-Wärmewirtsch. **20**, 45, 1938.)

Zu plastischen Wärmeisolierungen kommen in Betracht: 1. Magnesia, 2. Kieselgur, 3. der aus den Hochöfen stammende Gichtstaub.

Aus dem Gichtschlamm wird das Wasser bis auf 50 Proz. durch Filterpressen entfernt. Nach Beseitigung des Wassers bis auf 6 Proz. auf Trockentrommeln wird das knorpelharte Material gemahlen und windgesichtet.

Im Gegensatz zum Kieselgur haben diese Teilchen keine inneren Hohlräume. Die wärmeisolierende Luft sitzt also zwischen den Teilchen.

Die Leistungsfähigkeit eines einzigen Werkes ist 50000 Tonnen im Jahr. Und trotzdem ist kein Überschuß da, weil in den meisten Werken noch nicht genügend Sorgfalt auf die Zubereitung dieses ehemaligen Abfallprodukts gelegt wird. R. E. Lg.

Andreasen, A. H. M., **Die kolloiden Anteile des Mahlgutes.** (Ber. dtsch. keram. Ges. **19**, 23, 1938.)

Beim Mahlen von Glas-, Feldspat und Steingutscherben in Porzellantrommeln mit Stahlkugeln kommt man rascher ins kolloide Gebiet hinein, wenn die Stahlkugeln klein, als wenn sie groß sind.
R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Kedrowski, B., **Über die sauren (elektronegativen) Kolloide des Protoplasmas.** (Z. Zellforschg **26**, 21, 1937.)

Die durch basische Vitalfarbstoffe darstellbaren „sauren Anabolite" kommen in der Mehrheit der Zellen der Froschlarve vor, am reichsten in Embryonalzellen, fehlen aber in hochdifferenzierten Zellen, sofern sie nicht an deren Funktion beteiligt sind (Pankreas, Vorniere, Leber, Spinalganglien usw.).
—r.

Pischinger, A., **Untersuchungen über die Kernstruktur, besonders über die Beziehungen zwischen Struktur im Leben und nach Fixierung.** (Z. Zellforschg **26**, 249, 1937.)

Durch Fixiergemische mit Essigsäure werden die Hauptbestandteile des Kerns ungleich beeinflußt, die histonreichen Komponenten werden gelöst, die Nukleinsäure durch die vorauseilende Säure entladen und dehydratisiert und unter gleichzeitiger Schrumpfung in Gerüstform ausgeflockt (dabei Bevorzugung bereits vorhandener Oberflächen). Andere Gemische bewirken in geringerem Maße eine Spaltung von Nukleohistonen, rufen aber durch Ladungsänderung und Dehydratisierung verschiedenartige Entmischungen und Koazervationen hervor. Die Vitalstruktur des Kerns wird am besten erhalten durch Osmiumtetroxyd (ohne morphologische Membran, indifferent färbbares Karyoplasma aus ungespaltenen Nukleohistonen; neben völlig homogenen auch Kerne mit einer Struktur, die aber nicht starr, sondern Ausdruck ihrer Funktion ist). —r.

Seki, M., **Untersuchungen mit nichtwässerigen Flüssigkeiten, I—III.** (Z. Zellforschg **26**, 305, 321 und 338, 1937.)

Zur Fixierung (Mitt. I) eignen sich mit Wasser mischbare Flüssigkeiten mit kleinem Dipolmoment; die Schnelligkeit des Eindringens hängt von Viskosität, DEK., μ-Moment und teilweise von der C_H ab; Schrumpfung wächst oft mit langsamerem Eindringen (bei manchen quellende Wirkung durch Zunahme der Dipolstärke).

Die Schrumpfung durch Entwässerung zur Überführung in Paraffin (Mitt. II) wird durch das dielektrische Verhalten der Flüssigkeiten bestimmt (die stärkere Schrumpfung durch Methyl- statt Äthylalkohol beruht wohl auf stärkerem Auslösen gewisser Eiweiße); im übrigen steigt die Schrumpfung im Paraffin so sehr, weil es oft zu langsam den ausgetriebenen flüchtigen Substanzen folgt.

Die Eindringungsfähigkeit von Zelloidin (Mitteilung III) hängt von dessen Lösungsmittel und von seiner Löslichkeit ab (Ersatz durch die photographische Filmunterlage verschiedener Fabriken). —r.

Krause, W., **Methode zur Bestimmung von Faserschädigungen bei Baumwolle.** (Dtsch. Färber-Ztg. **74**, 91, 1938.)

Während Zellwolle an sich in Kalziumrhodanid löslich ist, wird es Baumwolle erst nach Schädigung durch häufige Seifenwaschung oder Behandlung mit Bleichmitteln. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

1. Inhibitors in Catalysis; 34 Seiten. **2. The Phenomenon of Catalysis;** 61 Seiten. **3. Promoters and Poisons in Catalysis;** 91 Seiten. Von S. Berkman, J. C. Morrell, G. Egloff. (Chicago 1936, Universal Oil Products Company.)

Von den drei Bändchen erwartet man beim ersten flüchtigen Durchsehen mehr, als sie bei genauerer Betrachtung halten. Es wird zwar in Anbetracht des geringen Umfanges erstaunlich viel Material, davon viel in Tabellenform, angeführt, doch bleiben die Betrachtungen zumeist im Oberflächlichen stecken, zum andern enthalten sich die Verfasser fast jeder eigenen Stellungnahme oder Kritik; so wird etwa ohne jeden Kommentar gesagt, daß trockener Sauerstoff und Wasserstoff selbst bei 1000° C nicht miteinander reagieren, und genau so ist es bei anderen „Trocknungseffekten".

Inhibitors in C. beschäftigt sich hauptsächlich mit kettenabbrechenden Stoffen bei autokatalytischen Reaktionen, z. B. Anti-Klopfmitteln.

The Phenomenon of C. behandelt die Grundlagen und die theoretischen Vorstellungen und ist eine nicht weiter verarbeitete Zusammenstellung ganz verschiedener, dazu noch aus verschiedenen Zeiten stammender Gesichtspunkte zur Deutung katalytischer Effekte. Die Anführung der zahlreichen Versuche, Beziehungen zwischen katalytischen und anderen physikalischen Eigenschaften aufzuzeigen ist lehrreich, wenn es auch dem Leser ganz überlassen bleibt, was er als experimentell erwiesen, was er als Arbeitshypothese und was er vielleicht als bereits widerlegt anzusehen hat.

Unter den angeführten Vorbehalten gibt Promoters and Poisons in C. eine gute, gedrängte Übersicht über die Beeinflußbarkeit von Katalysatoren durch Zusätze. Fast die Hälfte dieses Bändchens besteht aus Tabellen, von denen ein Teil die Behauptung stützen soll, daß „a•priori" Unterschiede in vielen physikalischen Eigenschaften, (z. B. magnetische Suszeptibilität, Atomvolumina, Schmelz — Siedepunkt, Kristallgitter u. a.) von Promotoren und Giften bestehen.

Zweifellos hätte aus dem Material viel mehr gemacht werden können, wenn es wirklich bearbeitet und nicht im wesentlichen nur registriert worden wäre.

K. H. Geib (Leipzig).

Zur Viskosimetrie. Mit einem Anhang: Internationale Tabellen für Viskosimeter. Von Prof. Dr. L. Ubbelohde. 2. Aufl. 41 Seiten. (Leipzig 1936, Verlag von S. Hirzel.) Preis RM 7.50.

Es zeugt für dieBedeutung der Internat. Tabellen zur Viskosimetrie, daß bereits nach einem Jahre eine neue Auflage erscheinen mußte. Wer sich mit der Frage der Viskosimetrie von Ölen beschäftigt, kann ohne diese Tabellen nicht auskommen. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der Verfasser die 1. Auflage in der Richtung ergänzt hat, daß er die von A.S.T.M. 1933 gegebene Umrechnungsformel von Saybolt-Sekunden in kinematische Viskosität durch die neue, im September 1936 herausgegebene Umrechungstabelle verbessert hat, wobei auch gleichzeitig der Temperaturgang des Viskosimeters berücksichtigt ist.

J. Reitstötter (Berlin).

The British Plastics Year Book 1938. The Handbook an Guide to the Plastics Industry. 596 Seiten mit 25 Abbildungen. (London 1938, Plastics Press, Ltd.) Preis sh. 15.—.

Gibt es einen besseren Beweis für den Satz, daß diese neuen Massen weit mehr sind als Ersatzstoffe? Auch das metallgesegnete Ausland läßt nicht nach in weiterem Forschen auf diesem Gebiet.

Wieder waren zusammenfassende Berichte über die Jahresfortschritte des verflossenen Jahres auf den verschiedenen Gebieten notwendig. Die Tabellen der Erzeugnisse und Hersteller sind weiter angewachsen.

So ist es wieder ein wertvolles Nachschlagebuch.

R. E. Liesegang.

Die Tätigkeit des kältetechnischen Instituts in Karlsruhe im Jahre 1936/37. Von Prof. Dr. Ing. R. Plank und Dr.-Ing. habil. R. Heiss. 126 Seiten mit 49 Abbildungen. (Berlin 1938, Paul Parey.) Preis RM 4.—.

Mit seinen 24 Mitarbeitern hat Plank im vorigen Jahr die Kältetechnik erheblich gefördert. Abt. I des Instituts arbeitet über Kälteerzeugung. Abt. II ist das von R. Heiss geleitete Reichsinstitut für Lebensmittelfrischerhaltung.

Auf mannigfaltige Beziehungen der Frischerhaltung von Lebensmitteln durch Kühllagern oder Gefrieren zur Kolloidchemie, die R. Heiss aufgedeckt hat, machte die Kolloid-Zeitschrift vor kurzem in einer Bücherbesprechung aufmerksam. Der Botaniker K. Paech versucht, kolloidchemische Deutungen für die bei Obst und Gemüsen bei Kaltlagerung auftretenden Schäden zu finden. Viskositäts- und Permeabilitätsmessungen, ferner Vitalfärbungen, die der Pflanzenphysiologe an besonders hierfür ausgesuchten Pflanzen macht, kommen hier viel weniger in Betracht. Besonders bei Früchten ist der Protoplasmaanteil derart gering, daß auch p_H-Bestimmungen kaum möglich sind. Paech sucht deshalb nach anderen Verfahren, z. B. der Leitfähigkeitsbestimmung im lebenden Gewebe. Farbstoff-Adsorption wendet der Zoologe G. Steiner an, um die Eiweiß-Veränderungen festzustellen, die im Gefrierfleisch vorkommen. Plank kann darauf hinweisen, daß die Beziehungen der Praxis zur Wissenschaft auf diesem Gebiet ausgezeichnete sind. R. E. Liesegang.

Internationale Rundschau für Holzverwertung. Heft 18. 35 Seiten. (Wien 1938, Intern. Ausschuß für Holzverwertung.)

Das Heft enthält wertvolle Aufschlüsse über den Rohstoff Holz, der im Welthandel wertmäßig die vierte Stelle einnimmt. Es ist da die Anzeige des ersten Kongresses über die Chemie des Holzes, der am 5. Juli 1938 in Wien beginnen wird. Ferner wird über die Holzschutz-Tagung in Eberswalde berichtet.

R. E. Liesegang.

Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein deutscher Ingenieure und Deutschen Forstverein. Nummer 20. Tragfähigkeit der Bauhölzer und der Holzverbindungen. Von Prof. Dr. Otto Graf. V.D.I. 47 Seiten mit 39 Abbildungen. (Berlin 1938, VDI.-Verlag.) Preis RM 2.—.

Diese Untersuchungen aus dem Institut für die

Materialprüfungen des Bauwesens in Stuttgart lassen wieder erkennen, wie viel mehr die Technik gefördert wird, wenn nicht viele Institute nebenbei an Arbeiten über ein gewisses Gebiet herangehen, sondern ein hauptsächlich hierfür bestimmtes Institut. Hat dieses auch Gastplätze, so kann sich keiner zurückgesetzt fühlen.

Liest man die hier vorgetragenen (und durch vorzügliche Abbildungen sinnfällig gemachten) Beeinflussungen der Druckfestigkeit, Zug-, Biege-, Spalt- und Schlagfestigkeit durch den Faserverlauf, durch die Feuchtigkeit usw., so kann man erwarten, daß sich auch einmal ein Kolloidchemiker unter den Gästen des Stuttgarter Instituts einfinden wird.

R. E. Liesegang.

Mitteilungen des Fachausschusses für Holzfragen beim Verein deutscher Ingenieure und Deutschen Forstverein. Nummer 21. Holzbau, Holzschutz, Holzverarbeitung. 110 Seiten mit 36 Abbildungen. (Berlin 1938, VDI.-Verlag.) Preis RM 4.—.

Die hier abgedruckten Vorträge auf der Holztagung von 1937 schildern die Fortschritte im Holznagelbau, der Holzverleimung und der Verwendung zusammengesetzter Holzträger, die in den letzten Jahren erheblich zur Holzersparnis im Bauwesen beigetragen haben.

Im Abschnitt „Leim als Verbindungsmittel im Holzbau" weist E. Mörath darauf hin, daß die Bolzen- und Dübelverbindung durch die notwendigen Durchbohrungen eine Schwächung des Holzes schaffte. Bei der Nagelung ist die Schwächung geringer, weil die Fasern nur zur Seite gedrückt werden. Bei der Verleimung fehlt die Schwächung dagegen ganz. Bei sattem Aneinanderpressen der Gesamtverbindungsflächen und gleichmäßig verteiltem ausreichendem Preßdruck ist die Tragkraft der Leimverbindung sehr hoch. Messungen desselben bei verschiedenen Hölzern und Leimsorten werden mitgeteilt. — J. Liese behandelt die neueren Fäulnisschutzmittel: Der Hemmungswert des gleichen Mittels erweist sich verschieden, je nachdem das Holz frisch war oder ob es schon von einem Pilz befallen war. Im ersteren Fall ist eine volle Durchtränkung nicht nötig. R. E. Liesegang.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. V. Methoden zum Studium der Funktionen der einzelnen Organe des tierischen Organismus. Teil X, Heft 7, Liefg. 467. Herausgegeben von E. Abderhalden. 239 Seiten mit 88 Abbildungen. (Berlin 1938, Urban & Schwarzenberg.) Preis RM 13.—.

Das Heft enthält Beiträge aus sehr verschiedenen Gebieten. M. Wreschner-Berlin behandelt die Lichtquellen für wissenschaftliche Zwecke. In gedrängter aber klarer Übersicht, unterstützt durch 20 Abbildungen, werden die zahlreichen weißen und monochromatischen Lichtquellen geschildert, die den besonderen Anforderungen der verschiedenen Meßmethoden angepaßt sind und durch ihre vergrößerte Leuchtdichte und ihre bequeme Handhabung die Genauigkeit der Messungen erhöhen, das Arbeiten heute wesentlich erleichtern. Bei den verschiedenen Glühlampen und Punktlichtlampen wird auch die Konstanz und Lebensdauer besprochen. Unter den Entladungslampen wird besonders auf die Hochdruck- und Überhochdruck-Hg-Dampflampe hingewiesen. Bei > 100 Atm. besitzt ihr Licht ein ausgedehntes kontinuierliches Spektrum, die Dichte ist sehr konstant und außergewöhnlich hoch, bis zu 180000 Int.K. pro qcm. Derartige Lampen dürften bald zu den wichtigsten Lichtquellen in der wissenschaftlichen Meßtechnik zählen und bei lichtelektrischen Methoden gute Dienste leisten. Unter den Spektrallampen wird die Na- und Cd-Lampe hervorgehoben. Die Gasentladungslampen mit Luminophoren sind z. Z. noch in der Entwicklung begriffen. Das Schlußkapitel enthält eine schöne Übersicht über die Einheiten der Lichtmessung.

Dieselbe Autorin lieferte den nächsten Beitrag: Instrumente und Methoden zur elektrischen Strom- und Spannungsmessung. Auch hier ist das didaktische Geschick hervorzuheben, mit dem die Leitgedanken entwickelt und die Instrumente schematisch erörtert werden. 48 Abbildungen unterstützen den Text. Die Vorzüge und Nachteile, das Anwendungsbereich der Instrumente werden herausgestellt, so daß auch der Nichtspezialist einigermaßen die richtige Wahl treffen kann.

M. Behrens-Gießen behandelt die von ihm geschaffene Methode der Zell- und Gewebstrennung. Das gefrorene Organ wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und in besonderen Mühlen gemahlen. Das so erhaltene Organpulver wird nach dem spezifischen Gewicht in organischen Lösungsmitteln aufgeteilt. Als Beispiel wird die Isolierung der Zellkerne von Leber, Thymus und Herzmuskel und die Zerlegung der Schilddrüsen in Kolloid, Zellen und Kerne behandelt.

A. Winterstein-Basel schildert die Fraktionierung und Reindarstellung organischer Substanzen nach dem Prinzip der Tswettschen Adsorptionsmethode. In wissenschaftlichen Arbeiten hat das Verfahren schon weiteste Verbreitung gefunden, seine industrielle Verwertung bleibt auf die Reindarstellung der hochwertigen Präparate beschränkt. Der Aufwand an Adsorptions- und Lösungsmitteln ist notwendigerweise ein sehr großer. Das Verfahren ist auch für sehr große und sehr kleine Mengen durchgearbeitet und den verschiedensten Stoffeigenschaften angepaßt. Auch wässerige Lösungen lassen sich verwenden. Besondere Lichtarten oder Reaktionen (Pinselmethode) gestatten, nichtgefärbte Substanzen zu bearbeiten.

Die Ionenchromatographie von M. Schwab beschließt den Aufsatz.

Der wissenschaftliche Forscher kann heute trotz größter Mühe nicht mehr auf allen den Gebieten, auf denen er zu Haus sein sollte, genügend orientiert sein. Das Handbuch mit den so heterogenen Beiträgen seiner Hefte, die doch alle der Forschung auf dem gleichen Sondergebiet dienen, füllt diese Lücke in schöner Weise aus. Es bleibt zu wünschen, daß auch weiterhin die einschlägigen Bibliotheken das Handbuch beschaffen können. Thomas (Leipzig).

Handbuch der chemisch-technischen Apparate maschinellen Hilfsmittel und Werkstoffe. Ein lexikalisches Nachschlagwerk für Chemiker und Ingenieure. Von Dr. A. J. Kieser. Lieferung 6—9. Seite 481—864. (Leipzig 1936/37, Otto Spamer Verlag GmbH.) Preis je RM 8.50.

Die genannten Lieferungen dieses Handbuches umfassen die Stichworte Filter bis Kippmesser. Irgendwelche kolloidchemischen Gesichtspunkte sind bei der Behandlung jedoch nicht in den Vordergrund der Erörterungen gestellt worden, wenn auch in der Monographie z. B. Ultrafilter erwähnt sind und sich Ausführungen über die Elektroultrafiltration nach Bechhold darin finden. Recht beachtenswert sind die

Erörterungen über die adsorptive und kapillare Wirkung der Filter sowie über die Leistungsabnahme der Filter mit wachsender Kuchenstärke usw. Daß neben diesen treffenden theoretischen Erörterungen die baulichen Grundsätze in den Vordergrund der Erörterungen gestellt sind, ergibt sich aus der Gesamtanlage des Handbuches. Beachtenswert erscheinen dem Berichterstatter dann auch die lesenswerten Ausführungen über Imprägnierapparate und Holländer. Sinn und Zweck der Aufnahme des Stichwortes „Gummi" dagegen läßt sich nicht erkennen, wenn über diesen für die chemische Industrie doch nicht ganz bedeutungslosen Werkstoff sich dann nur Ausführungen in der Länge von zwei Druckseiten finden!

J. Reitstötter (Berlin).

The patient and the weather. By William F. Petersen, M. D. Vol. IV, Part 3. Organic disease. Surgical problems. 651 Seiten mit 482 Abb. (Ann Arbor, Michigan, 1938, Edwards Brothers, Inc.) Preis $ 10.—

Auch im dritten Teil des vorletzten Bandes des in Anbetracht der Jugend dieses Wissensgebietes so ungewöhnlich umfangreich angelegten Werkes sind außerordentlich viele Einzeltatsachen gesammelt und durch Kurven verständlicher gemacht. Neben den Dysfunktionen, deren Entstehung durch das Wetter vermutet wird, werden auch Versuche zu ihrer Verhinderung gemacht.

Auch dieses Buch wird dazu beitragen, daß allmählich jene sehr große Zahl von Beobachtungen zusammengetragen wird, welche die Statistiker unter den deutschen Meteorologen und Medizinern verlangen, ehe sie einfache Antworten zu geben gewillt sind.

R. E. Liesegang.

Die Verfahren der anorganisch-chemischen Industrie; Jahresbericht über die Patente und die technische Literatur der Industrieländer, Band 2: Berichtsjahr 1935. Von W. Siegel. 591 Seiten mit 241 Abbildungen. (Berlin und Wien 1937, Verlag Urban & Schwarzenberg.) Preis geh. RM 50.—, in Halbleder RM 54.—.

Der Verfasser will mit seinem Werk die bekannte umfassende Enzyklopädie von Ullmann durch „Fortsetzungen" auf dem laufenden halten.

Auch gegenüber dem vorliegenden zweiten Bande (vgl. Zitat des Referates über den 1. Band) muß festgestellt werden, daß die Lösung der gestellten Aufgabe nur zum Teil gelungen ist, denn es handelt sich nicht um eine Fortsetzung des „Ullmann", vielmehr begnügt sich der Herausgeber auch hier damit, lediglich die Patentschriften des anorganischen Teils der chemischen Industrie aus der Berichtszeit ohne Kommentar zusammenzustellen. Ein Bedürfnis für eine solche Zusammenstellung scheint fraglich, da sie im Ergebnis nicht mehr bringt und teilweise inhaltlich sogar wesentlich zurückbleibt gegen andere, bereits seit Jahren erscheinende Werke, die sich mit dem gleichen Gegenstand beschäftigen (Rassow-Wagner'sche Jahresberichte, Bräuer-D'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie).

Um Raum für Referate von annähernd 1700 ausländischen Patentschriften zu gewinnen, verzichtet Siegel bei den 283 deutschen Patentschriften auf technische Einleitungen und Übersichten, ja selbst auf den Wortlaut der Patentansprüche, und begnügt sich mit kurzen Auszügen, die für eine objektive Beurteilung des jeweiligen Inhalts sicher in vielen Fällen als unzureichend betrachtet werden müssen. Bei der gewählten Form der Darstellung ist ferner auch ein kritischer Überblick des Inhalts der referierten ausländischen Patentschriften fast unmöglich.

Es ist bedauerlich, daß der Verfasser sich nicht an den Rahmen der Ullmann'schen Enzyklopädie hält, die zu ihrer Darstellung nicht nur die in den Patentschriften niedergelegten Erfahrungen verwertet, sondern darüber hinaus auch den freien Stand der Technik und die wissenschaftliche Literatur der gesamten chemischen Technik berücksichtigt.

J. Reitstötter (Berlin).

Zur Beherrschung der Betonbildung durch systematisches Messen. Von Ziv.-Ing. Ottokar Stern. (Wien 1936, Österr. Ingenieur- und Architekten-Verein.)

Eine für den Bautechniker bestimmte, vom Österreichischen Eisenbeton-Ausschuß herausgegebene Monographie, welcher der Versuch zugrunde liegt, in die Betontechnologie an Stelle der bisher üblichen Beschreibungen das „Messen" einzuführen.

J. Reitstötter (Berlin).

Sprechsaal-Kalender für Glas, Keramik und Email. 1938. 402 Seiten (Coburg 1938, Verlag Müller & Schmidt.) Preis RM 2.50.

Auch manchem Kolloidchemiker wird diese kurzgefaßte Sammlung von Daten, Vorschriften usw., die der vor kurzem verstorbene Dr. J. Koerner geschaffen hat, nützlich sein.

R. E. Liesegang.

Das Schrifttum über Goethes Farbenlehre mit besonderer Berücksichtigung der naturwissenschaftlichen Probleme. Von Dr.-Ing. Manfred Richter. 110 Seiten. (Berlin 1938, Verlag Rudolf Pfau.)

Kurze Inhaltsangabe von 458 Veröffentlichungen über Goethes Farbenlehre. Eine vorzügliche Einleitung geht voraus. Natürlich wird Newton gegen die Angriffe in Schutz genommen. Es ist zu empfehlen, gleichzeitig in Wo. Ostwald's „Licht und Farbe in Kolloiden" nachzuschlagen, wie viel bei Goethe schon von dem zu finden ist, was jetzt als Heterogenitätsfarbe bezeichnet wird, ferner wegen seiner Opaleszenzfarben und ihrer Beziehung zur Trübung und Konzentration. Man wird daraus erkennen, daß einzelne Teile von Goethes Farbenlehre doch wieder Bedeutung für die Naturforscher erlangt haben.

R. E. Liesegang.

Taschenbuch der Farben- und Werkstoffkunde. Von Prof. Dr.-Ing. Hans Wagner. 3. Aufl. 384 Seiten mit 25 Abbildungen und 5 Tafeln. (Stuttgart 1938, Wiss. Verlagsges.) Preis geb. RM 6.50.

Das kleine, wertvolle Büchlein bietet, wie dies von den früheren Auflagen her bekannt sein wird, eine Fülle von Angaben über die Farbstoffe und Bindemittel der Anstrich- und der Kunstmaltechnik. Die neue Auflage des beliebten Buches zeichnet sich vor allem durch die Berücksichtigung der neuen, inzwischen auf dem Markt erschienenen Werkstoffe und der Gesichtspunkte des Vierjahresplanes aus. Inhalt wie Ausstattung geben zu dem Wunsche Anlaß, daß die neue Auflage wiederum eine recht große Verbreitung erfahren möge.

M. Richter.

RV 27 Geologische Karte der Pfalz, 1:100000. 127 × 101,5 mm. (Stuttgart 1937, Reise- und Verkehrsverlag.) Papier RM 15.—, Wandkarte RM 20.—.

Übersichtskarte im Maßstab 1:100000 in vielen bunten Farben, geschickt angeordnet, verzeichnet gut die verschiedenen geologischen Einheiten (Rotliegendgebiet der Nahe, Buntsandstein der Haardt usw.), daneben in der Erläuterung für die einzelnen Schichtglieder die vorherrschenden Gesteins- und Bodenarten, desgleichen die landwirtschaftliche Nutzbarkeit der Böden. Das beigegebene Erläuterungsheft versucht Fachausdrücke weitgehend

zu verdeutschen, nicht immer mit vollem Erfolg. Die Karte ist für den Landwirt, Geologen und Bodenkundler, dazu für den Unterricht, ein begrüßenswertes Hilfsmittel. Thierbach.

1937/38 Handbuch der Internationalen Kunstseide- und Zellwolle-Industrie. Bearbeitet von Julius Mossner. XXVIII, 855 Seiten. (Berlin 1937, Finanz-Verlag.) Preis geb. RM 36.—.

Der Inhalt dieses 855 Druckseiten starken Buches ist kaufmännisch-volkswirtschaftlicher Natur. Die Untertitel sind dreisprachig und es ist wohl hier das vollständigste Material zusammengetragen, das es über die Kunstfaserindustrie und die mit ihr in Zusammenhang stehenden Firmen der Rohstoff-, Maschinen-, Bedarfsmittel- und Hilfsmittelindustrien der Welt geben kann. Auch die kapitalistischen, personellen und produktiven Einzelheiten über die größeren Kunstseide- und Zellwoll-Fabriken sind genau wiedergegeben, ferner die Grundlagen und Einzelheiten über Verbände, Syndikate, Holdings und Händler.

Für jeden, der geschäftlich in und mit der Kunstfaserindustrie zu tun hat, wird dieses Buch sehr nützlich und wertvoll, ja unentbehrlich sein.

P. Krais.

Patent-Teil.

Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig). (Eingegangen am 17. Febr. 1938.)

Die schon seit Jahren anhaltende rege Forschertätigkeit auf dem Gebiete der Adsorptionstechnik ist auch im vergangenen Jahre nicht zum Stillstand gekommen.

Wie nachstehend ausgeführt wird, sind in diesem Zeitraum nicht nur weitere Verfahren zur Herstellung aktiver Stoffe und neue Anwendungsmöglichkeiten dieser bekannt geworden, sondern es wurden auch bereits bekannte Anwendungsverfahren technisch verbessert.

I. Herstellung aktiver Stoffe.

A. Herstellung aktiver Kohle.

In dem hier besprochenen Zeitabschnitt wurden sowohl weitere Verfahren zur Herstellung aktiver Kohle bekannt als auch in theoretischer Hinsicht ein weiterer Fortschritt zur Erklärung der Bildung aktiver Kohle erzielt.

Auf Grund neuerer Ergebnisse hat man bisher angenommen, daß in aktiver Kohle der Kohlenstoff in Form kleiner Graphitkriställchen vorliegt. Mit dieser Annahme sind jedoch neuere Untersuchungsergebnisse nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen. Bei den von S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur und R. K. Luthra kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichten Versuchen zur Darstellung aktiver Kohle wurde nämlich festgestellt, daß mit zunehmender Aktivität der Diamagnetismus der aktiven Kohlen abnimmt, während vom magneto-chemischen Standpunkt aus bei der Bildung von Graphitkriställchen der Diamagnetismus umgekehrt verstärkt werden mußte. Auf Grund dieser Abnahme des Diamagnetismus bei der Aktivierung kohlenstoffhaltiger Stoffe nehmen nun die genannten Forscher an, daß in aktiver Kohle der Graphit als Pyrographitsäure vorhanden ist. Diese Pyrographitsäure, welche selbst ein hohes Adsorptionsvermögen besitzt und sich vom Graphit nur durch einen geringeren Abstand der Interferenzlinien unterscheidet, wird bei der Aktivierung des Kohlenstoffes durch differentielle Oxydation winziger Graphitkriställchen gebildet. Dabei hängt das Adsorptionsvermögen verschiedener aktiver Kohlen von dem Ausmaß ab, in dem diese Oxydation des Graphits zu Pyrographitsäure erfolgt.

Von den im Jahre 1937 zur Erteilung gelangten Patenten auf Verfahren zur Herstellung aktiver Kohle ist zunächst das von F. Schick und E. Emilius[2]) entwickelte Verfahren zu erwähnen, nach welchem man aus besonderen Braunkohlen-Verkokungsrückständen, und zwar den bei Tieftemperaturbedingungen, vorzugsweise mit Spülgasverschwelung gewonnenen Halbkoks mit einem natürlichen Gehalt an Alkalien bzw. Erdalkalien von über 5 Proz., eine besonders zur Entfärbung von gesäuertem Spritzgut aus Braunkohlenurteer geeignete aktive Kohle erhalten kann, wenn man diese bei der Verschwelung erhaltenen Rückstände anschließend mit Wasserdampf allein unter Ausschluß von Sauerstoff bei 600° nicht überschreitenden Temperaturen behandelt und dann weitgehend entascht.

Nach diesem Verfahren wird z. B. Braunkohlenhalbkoks aus mitteldeutschen Braunkohlenbriketts mittels Spülgasverfahren bei einer Temperatur von etwa 550° gewonnen, mit einer 35proz. Alkalien und Erdalkalien enthaltenden Asche von 18 Proz., bei einer Temperatur von 630° mit Wasserdampf etwa 3 bis 4 Stunden behandelt. Durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure, Auswaschen mit Kondenswasser unter teilweiser Neutralisation mit Ammoniak wird der aktivierte Koks bis auf 3 bis 4 Proz. entascht. Die bei 400° getrocknete Kohle wird dann auf die gewünschte Teilchengröße durch mechanische Zerkleinerung gebracht

In dem besprochenen Zeitabschnitt gelangte auch ein weiteres vom Berichterstatter[3]) ausgearbeitetes Verfahren zur Erteilung. Dieses, in der Praxis bereits erprobte Verfahren vereinigt die Vorteile der Gasaktivierung nach dem Gegenstrom- und Gleichstromprinzip, ohne deren Nachteile zu besitzen.

Es besteht darin, daß man die beim Arbeiten nach dem Gegenstromprinzip aus einem oder mehreren, mit noch wasserhaltigen kohlenstoffhaltigen Stoffen beschickten Aktivierungsräumen entweichenden wasserdampfhaltigen Gase unmittelbar und gemeinsam mit zusätzlichen Aktivierungs- bzw. Heizgasen in einen oder mehrere nach dem Gleichstrom-

[1]) S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur und R. K. Luthra, Kolloid-Z. **80**, 265 (1937).

[2]) DRP. 645222, Deutsche Erdöl A. G.

[3]) DRP. 642 707, F. Krczil.

prinzip arbeitende Aktivierungsräume einleitet. Eine solche Gasführung ermöglicht eine restlose Ausnützung der Aktivierungsgase auch dann, wenn diese in die Gegenstromaktivierungsräume im Überschuß eingeführt werden; ferner wird eine weitgehende Ausnützung der Aktivierungsräume durch restlose Ausnützung des Wärmeinhaltes der Reaktionsgase erreicht, wobei gleichzeitig hocherhitzte, hochwertige Brenngase erhalten werden.

In der Fig. 1 ist eine einfache Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens schematisch dargestellt.

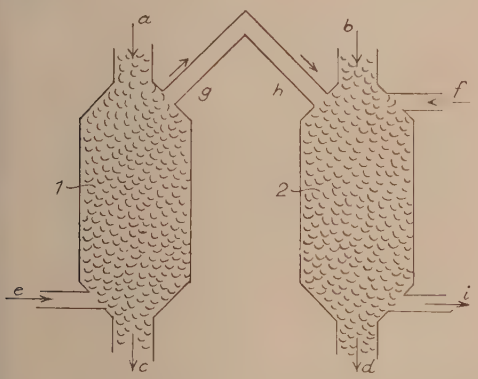


Fig. 1. Vorrichtung zur Herstellung aktiver Kohle gemäß DRP. 642707.

Diese Vorrichtung besteht einerseits aus dem Gegenstromaktivierungsraum 1 und dem nach dem Gleichstromprinzip arbeitenden Aktivierungsraum 2. In diesen Aktivierungsräumen wird das zu aktivierende Material bei a bzw. b gleichzeitig stetig oder zeitweilig eingeführt und nach in den Glühräumen erfolgter Aktivierung als Aktivkohle bei c bzw. d abgezogen. Die Aktivierung erfolgt in den beiden Räumen, die sich mit mehreren in einem Ofenblock befinden können, gleichzeitig mittels aktivierend wirkender Gase, und zwar so, daß im Glühraum 1 die Gase in entgegengesetzter Richtung zur Bewegungsrichtung des kohlenstoffhaltigen Materials bei e und im Glühraum 2 bei f in gleicher Richtung mit dem zu aktivierenden Material eingeleitet werden.

Die aus dem Glühraum 1 bei g austretenden Reaktionsgase, die noch unverbrauchtes Aktivierungsgas enthalten können und die mit aus dem organischen Material stammendem Wasserdampf verdünnt sind, werden unmittelbar ohne Zwischenschaltung irgendeines Raumes direkt in den Glühraum 2 bei h eingeführt. Diese Einführung kann z. B. derart erfolgen, daß man die bei g aus dem ersten Glühraum austretenden Gase durch die bei f eingeblasenen Aktivierungsgase in den zweiten Aktivierungsraum ansaugt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man die Aktivierungsgase bei e mit einem solchen Druck in den ersten Glühraum einleitet, daß erstere auch durch den zweiten Glühraum gedrückt werden.

Die Menge des bei f in den zweiten Glühraum noch zusätzlich einzuleitenden Aktivierungsgases wird so bemessen, daß die gewünschte Aktivierung des dort befindlichen Materials erreicht wird.

Nach erfolgter Aktivierung des in dem zweiten Glühraum befindlichen Materials treten die von Wasserdampf und Aktivierungsgas völlig freien Reaktionsgase aus dem Aktivierungssystem aus und können direkt zur Beheizung der Aktivierungsräume oder sonstwie verwertet werden.

B. Veredlung von Kieselgur.

Das Kalzinieren von roher, nasser Kieselgur nimmt H. Trapp[4]) unter gleichzeitiger Gewinnung der in der Gur enthaltenen flüchtigen organischen und anorganischen Bestandteile vor. Dieses Kalzinieren der Rohgur erfolgt dabei in stetigem Betrieb und in drei Stufen. Zunächst erfolgt eine Trocknung der nassen Gur unter gleichzeitiger Gewinnung des Wassers in Form von Dampf. In der zweiten Stufe wird die in der Rohgur enthaltene organische Substanz verkohlt unter gleichzeitiger Gewinnung der gasförmigen und flüssigen Destillationsprodukte. Unter Luftzutritt erfolgt in der letzten Verfahrensstufe eine Selbstkalzinierung und Gewinnung von Schwefeldioxyd.

Zur Ausführung eines solchen dreistufigen Kalzinierungsverfahrens dient die in Fig. 2 schematisch dargestellte Vorrichtung.

Zur Entwässerung gelangt die nasse Gur aus dem Trichter 1 durch den Rundschieber 2, den Stutzen 3 in den Kessel 4, von wo aus dieselbe im vorgetrockneten Zustande durch den Stutzen 5 in den Kessel 6 fällt. Im Kessel 6 gelangt die erste Stufe zu ihrem Abschluß, da die Gur vor ihrem Eintritt in den Rund-

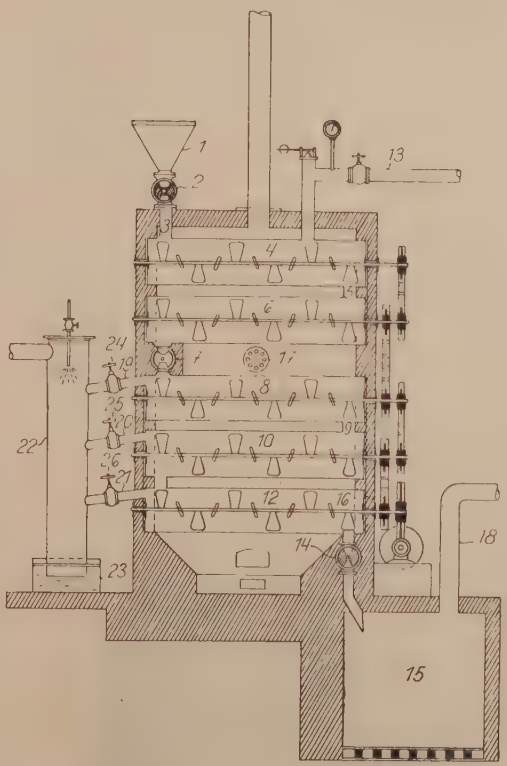


Fig. 2. Ofen zum stufenweisen Glühen von Kieselgur gemäß DRP. 652899.

[4]) DRP. 652899, H. Trapp.

schieber 7 bereits trocken geworden und alles Wasser verdampft ist. Um den erzeugten Abdampf auf eine größere Entfernung leiten zu können, ist es vorteilhaft, in den beiden Kesseln 4 und 6 einen minimalen Überdruck (etwa 0,1 bis 0,12 Atm.) zu halten. Um die Entstehung eines hohen Dampfdruckes zu verhindern, ist zu dessen Regelung ein Ventil sowie Manometer und Sicherheitsventil angeordnet. Die Entnahme des Dampfes erfolgt durch das Rohr 13. Der Rundschieber 2 verhindert den Austritt des Abdampfes in das Freie, während der Rundschieber 7 einen Durchstrom des Dampfes nach dem Kessel 8 nicht zuläßt. Aus dem Kessel 6 gelangt die jetzt getrocknete Gur durch den Rundschieber 7 in den Kessel 8. Hier beginnt die zweite Stufe, nämlich die Umwandlung der trockenen Kieselgur in Kieselgurkohle und Verflüchtigung der Kohlenwasserstoffe. Zwecks Durchführung der beiden ersten Stufen des Verfahrens werden die Kessel, der Reihenfolge nach 12, 10, 8, 6 und 4, in bekannter Weise von außen, jedoch unter Luftabschluß, mit Brenngasen beheizt, während die Innenbeheizung der Kessel 12, 10 und 8 durch die flüchtigen Bestandteile der Gur, gleichfalls unter Luftabschluß, stattfindet. Zur Umwandlung der Kieselgur in Kieselgurkohle und zur Verflüchtigung der Kohlenwasserstoffe in derselben genügt eine innere Kesseltemperatur von 300 bis 400°. Bei dieser Temperatur sind die Kohlenwasserstoffe restlos verflüchtigt, so daß die Kieselgurkohle durch den Rundschieber 14 in die geschlossene Kalzinierkammer 15 gelangt. Von da ab beginnt die dritte Stufe des Veredlungsvorganges. In der Kalzinierkammer 15 erfolgt in Gegenwart von atmosphärischer Luft und infolge des in der Kieselgurkohle enthaltenen Schwefels eine restlose Selbstkalzinierung der Gur unter Entweichung von Schwefeldioxyd durch das Rohr 18. Die Anordnung der Gasschieber 24, 25 und 26 ermöglicht eine getrennte Gewinnung der Gase aus den einzelnen Kesseln.

Der Berichterstatter hält allerdings diese neue Vorrichtung für viel zu umständlich, gerade im Hinblick auf bereits vorliegende bekannte Verfahren[5]), die gleichfalls eine Kalzinierung unter gleichzeitiger Gewinnung der in der Kieselgur enthaltenen flüchtigen organischen und anorganischen Produkte gestatten.

C. Aktive Silikate.

Die nicht nur als Filterhilfsmittel, sondern auch zum Bleichen von vegetabilischen Ölen sowie Mineralölen benützten Magnesiumsilikate hat man bisher in der Weise hergestellt, daß man fein verteilte kieselsäurehaltige Stoffe, wie Kieselgur, Infusorienerde, Opalkieselerde usw. mit Magnesiumhydroxyd in Gegenwart von Wasser erhitzt hat.

Die Firma Process Development Comp.[6]) hat nun neuerdings gefunden, daß man zu Magnesiumsilikaten erhöhter Bleichwirkung gelangt, wenn man nicht von Magnesiumhydroxyd sondern von Magnesiumkarbonat als Gemischbestandteil ausgeht. Die Verwendung von Magnesiumkarbonat besitzt den Vorteil, daß das Konstitutionswasser, welches die Bleichwirkung bedingt, nicht durch die bei der Verwendung von Magnesiumhydroxyd erforderliche hohe Kalzinierungstemperatur ausgetrieben wird.

Nach diesem Verfahren wird zur Darstellung solcher Magnesiumsilikate z. B. Kieselgur in feinverteiltem Zustande mit feinverteiltem Magnesiumkarbonat, vorzugsweise in hydratisierter Form, im Verhältnis von 3 bis 12 Silizium auf 2 Magnesium gemischt und die Mischung in dauernder Gegenwart von Wasser auf eine Temperatur von mehr als 100° erhitzt. D Umsetzung erfolgt dabei zweckmäßig so, daß man da Gemisch von Kieselgur und Magnesiumkarbonat unte einem Druck von 14,5 atü unmittelbar mit Wasse dampf in Berührung bringt.

Magnesiumsilikate mit hohem Bleichvermöge können erhalten werden, wenn bei dieser Umsetzun die gesamte reaktionsfähige Kieselsäure mit Magne sium umgesetzt und wenn ferner kein Überschuß vo in Kohlendioxyd löslicher Magnesia vorhanden is Das richtige Verhältnis von Siliziumdioxyd zur Ma gnesia schwankt zwischen 1,5 zu 1 und 4 zu 1.

II. Anwendung aktiver Stoffe.

A. Reinigung von Gasen.

Die in der Technik anfallenden Kohlendestilla tionsgase enthalten neben Ammoniak, Schwefelwas serstoff, Benzol und Teer noch organische Schwefel verbindungen und Harzbildner. Die beiden letztge nannten Verunreinigungen geben bei einer Reihe vo Anwendungsgebieten Veranlassung zu Störungen.

Durch die im Laufe der Zeit abgeschiedenen Harz werden die für die Gasfernversorgung erforderliche Gasmesser, Gasschieber und Brennerdüsen zugesetzt Die leicht zur Verharzung neigenden Diolefine erweise sich ferner schädlich bei der Trocknung der Kohlen gase mit aktiven Stoffen, bei der Zerlegung und Ge winnung einzelner Bestandteile, wie Benzol oder Äthylen bzw. dem aus letzterem gewonnenen Alkohol

Ebenso störend wirken sich die organischen Schwefelverbindungen aus. Sie sind bei katalytischen Reaktionen die Ursache einer Ermüdung der Kontakte und bedingen Korrosionen bei der Verwendung solcher Kohlengase zu Heizzwecken.

Während die Entfernung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Teer aus Kohlendestillationsgasen in einfacher und auch zufriedenstellender Weise gelingt, ergeben sich bei der Entfernung von organischen Schwefelverbindungen und Harzbildnern gewisse Schwierigkeiten. Man hat diese unerwünschten Begleitstoffe bisher nur durch katalytische Umsetzungen entfernen können, da die adsorptive Reinigung mit Aktivkohle unbefriedigende Resultate ergab.

W. Grimme und H. Tramm[6a]) haben nun festgestellt, daß man bei Einhaltung bestimmter Bedingungen sowohl die organischen Schwefelverbindungen als auch Harzbildner mittels aktiver Kohle entfernen kann, und zwar dann, wenn man die Aktivkohle nur so lange mit den Kohlendestillationsgasen beladt, daß die Aktivkohle praktisch die gesamten mindestens aber einen wesentlichen Teil der in den Gasen vorhandenen leichter als Äthylen und Äthan verflüssigbaren Kohlenwasserstoffe aufnimmt.

Bei einer solchen Beladungshöhe werden nicht nur praktisch die gesamten Schwefelverbindungen und Harzbildner von der Aktivkohle aufgenommen, sondern diese lassen sich anderseits wieder von der Aktivkohle weitgehend entfernen, so daß eine Schädigung der Kohle nur sehr langsam eintritt. Bei dieser adsorptiven Reinigung werden aber gleichzeitig von der Aktivkohle die mit Gasol bezeichneten leichtverflüssigbaren Kohlenwasserstoffe, wie Propylen, Pro

[5]) Siehe z. B. DRP. 581123, F. Krczil, Kieselgur, ihre Gewinnung, Veredlung und Anwendung (Stuttgart 1936).

[6]) DRP. 642056, Process Development Comp.

[6a]) DRP. 646594, Ruhrchemie A. G.

pan, Butylen und Butan adsorbiert, die bei der Wiederbelebung der Aktivkohle als wertvolles Nebenerzeugnis anfallen.

Diese gleichzeitige Feinreinigung der Kohlengase und Adsorption der Gasolbestandteile erfolgt äußerst rasch. Es gelingt z. B. mit 1,6 cbm Aktivkohle bei einem Druck von 3 Atm. 1400 bis 2000 cbm Koksgas in etwa 7 bis 10 Minuten von den Schwefelverbindungen, Harzbildnern und leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen zu befreien. Mit 1 kg Aktivkohle können bei einer Beladungshöhe von 2 bis 5 Proz. etwa 100 kg Gasol gleichzeitig gewonnen werden.

Die reinigende Wirkung der Aktivkohle bei der vorbeschriebenen Arbeitsweise geht aus folgendem Beispiel hervor:

Durch einen Adsorber, der mit 1,5 cbm Aktivkohle gefüllt ist, werden bei einem Druck von 2,5 Atm. 2000 cbm Kohlendestillationsgase mit einer Geschwindigkeit von 160 cbm/min bei gewöhnlicher Temperatur geleitet. Das eintretende Gas weist dabei einen Gesamtschwefelgehalt von 32 g/100 cbm auf, während das austretende äthylenhaltige Gas nur noch 0,2 g Gesamtschwefel in 100 cbm enthält.

B. Gewinnung und Wiedergewinnung von Gasen und Dämpfen.

a) Veredlung hydrophiler aktiver Stoffe. Hydrophile aktive Stoffe, wie Kieselsäuregel oder Tonerdegel, besitzen den Nachteil, aus Gas-Dampf-Gemischen, die neben organischen Dämpfen noch Wasserdampf enthalten, letzteren bevorzugt zu adsorbieren. Aus diesem Grunde konnten diese aktiven Stoffe zur Wiedergewinnung organischer Dämpfe aus solchen Gas-Dampf-Gemischen bisher nicht verwendet werden.

H. Dohse und F. Spoun[6b]) haben nun gefunden, daß man das Adsorptionsvermögen dieser aktiven Stoffe für organische Dämpfe, unter gleichzeitiger Zurückdrängung des Aufnahmevermögens für Wasserdampf, beträchtlich steigern kann, wenn man die Adsorptionsmittel mit ionaktiven organischen Substanzen behandelt. Bei basischen Adsorbentien benutzt man anionaktive Stoffe, wie Sulfonsäuren und deren Salze, und bei sauren aktiven kationaktive Substanzen, wie Amine, quarternäre Ammoniumbasen, deren Salze oder ähnliche Verbindungen des Schwefels, Arsens oder Phosphors.

b) Besondere Adsorber. Zur Beschleunigung der Austreibung des adsorbierten Dampfes und zur rascheren Kühlung des ausgedämpften aktiven Stoffes verwendet man Adsorber, die im Innern mit Heiz- und Kühlschlangen ausgestattet sind. Die Befestigung solcher Kühl- und Heizvorrichtungen in den Adsorbern bedingt infolge der dauernden Temperaturschwankungen die Anordnung besonders ausgebildeter Bauelemente, so daß mit solchen Heiz- und Kühlelementen ausgestattete Adsorber verhältnismäßig teuer sind.

Von der Firma H. Koppers G. m. b. H.[7]) wurde nun ein Adsorber entwickelt, dessen Ausbildung so wesentlich vereinfacht ist, daß eine wesentliche Senkung der Herstellungskosten erzielt und weiter eine längere Brauchbarkeit erreicht wird.

Dieser Adsorber besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen, liegenden Behälter, in dessen Innerem eine genügende Anzahl von in Richtung der Behälterlängsachse versetzt angeordneten, senkrechten Leitwänden so angebracht ist, daß das Adsorbens zwischen den Wänden liegt und das Gas-Dampf-Gemisch in einem mäanderartigen Weg durch das Adsorbens strömt, wobei zwischen den Leitwänden Reihen senkrechter, haarnadelförmiger Rohre zum Durchleiten eines Kühl- oder Heizmittels befestigt sind, die an im Behälter angeordnete horizontale Sammel- und Verteilrohre angeschlossen sind.

In der Fig. 3 ist ein solcher Adsorber in einem senkrechten Längsschnitt und in einem senkrechten Querschnitt nach II—II dargestellt. Der aus einem zylindrischen Kessel 1 mit druckfestem Boden 2 bestehende Adsorber hat an seiner einen Längsseite einen Gaseintrittsstutzen 3 und an seiner anderen Längsseite einen Gasaustrittsstutzen 4. Im Adsorber sind drei in der Längsrichtung des Adsorbers sich erstreckende Wände 5, 6 und 7 vorgesehen, von denen die Wände 5 und 7 unten, bei 8, und die Wand 6 oben am Adsorbermantel befestigt sind. In dem Raum zwischen den senkrechten Leitwänden ist eine größere Anzahl U-förmig gebogener Rohre 9 angeordnet, die an ihren unteren Enden an waagerechte Sammelrohre 10 angeschlossen sind, die nach außen in einen Anschlußstutzen 11 bzw. 12 münden.

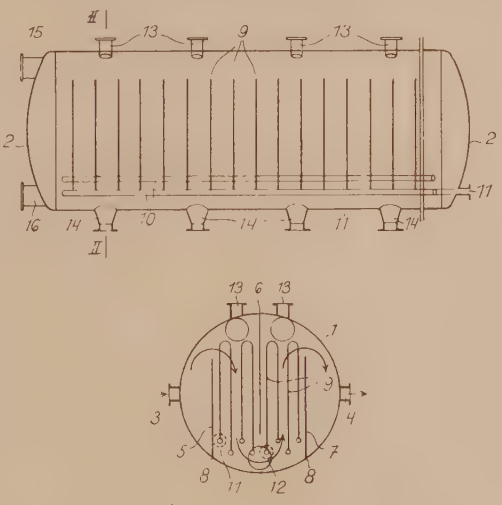


Fig. 3. Adsorber gemäß DRP. 646865.

Das Adsorbens wird in den Raum zwischen den Leitwänden um die Rohre 9 herum durch die Füllöffnungen 13 eingefüllt. Zum Abziehen des erschöpften Adsorbens sind die Auslaßöffnungen 14 vorgesehen. Zum Einebnen des Adsorbens im Adsorber können z. B. Rohre durch die Öffnungen 15 eingeführt werden. Zum Absaugen des Adsorbens ist die Öffnung 16 vorgesehen.

c) Vorbehandlung von Gas-Dampf-Gemischen. Die Abluft von Spritzlackeinrichtungen enthält neben Lösungsmittelresten auch noch Schwebestoffe, z. B. Farbstoffreste in Tropfen- oder Nebelform. Um eine dauernd wirksame Wiedergewinnung der Lösungsmitteldämpfe mit festen Adsorptionsstoffen zu gewährleisten, müssen diese Schwebestoffe zunächst aus der Abluft entfernt werden.

Zur vollständigen Entfernung dieser Schwebe-

[6b]) DRP. 652763, I. G. Farbenindustrie A. G.
[7]) DRP. 646865, H. Koppers G. m. b. H.

stoffe führt nun M. Müller[8]) die Abluft vor Eintritt in die Adsorber durch ein Filter aus Torfwolle, welchem Filter zweckmäßig ein weiteres mit Prallplatten, Füllkörpern, Spänen oder dgl. beschicktes Filter vorgeschaltet wird.

d) Gewinnung besonderer Gase. Bei einer Reihe von Prozessen, wie z. B. bei der Darstellung von Wasserstoff aus Methan oder bei der Herstellung von Azeton aus Azetylen fällt Azetylen in größeren Verdünnungen an.

Zur Gewinnung des Azetylens aus diesen Gasgemischen eignet sich nach O. Fuchs[9]) von aktiven Stoffen eine besonders aktivierte Kokosnußschalenkohle, welche gegenüber anderen Aktivkohlen nicht nur ein höheres Adsorptionsvermögen für Azetylen, sondern infolge ihres hohen Schüttgewichtes auch eine größere Kapazität je Volumeinheit des Adsorbervolumens besitzt. Ferner hat diese aktivierte Kokosnußschalenkohle die besondere Eigenschaft, nämlich, daß sich die Mengen an adsorbiertem Azetylen durch Arbeiten bei erhöhtem Druck wesentlich steigern lassen.

Zum Austreiben des nach der Ausdämpfung der Kohle zurückgebliebenen Wassers eignet sich das durch Adsorption an Kohle von Azetylen befreite Gasgemisch selbst.

e) Besondere Wiedergewinnungsverfahren. Zur besseren Ausnützung von Adsorptionsanlagen nimmt man neuerdings die Beladung des aktiven Stoffes unter erhöhtem Druck vor, während die Ausdämpfung des zurückgehaltenen Lösungsmitteldampfes unter geringerem Druck erfolgt. Diese notwendige Druckentlastung erfolgte bisher unter Verwendung der für die Abführung des Spüldampfgemisches vorgesehenen Rohrleitung stets über die Kondensationsanlage, also in entgegengesetzter Richtung zur Gasströmung während der Beladung.

Bei dieser Arbeitsweise gehen aber beträchtliche Mengen der adsorbierten Stoffe verloren, die sich sowohl im Gasgemisch als auch unterhalb der aktiven Schicht befinden bzw. die aus diesen bei Druckentlastung entweichen.

Zur Vermeidung dieser Verluste schlägt W. Herbert[10]) vor, die vor der Ausdämpfung notwendige Druckentlastung in der Beladungsrichtung durchzuführen, und zwar zweckmäßig derart, daß die Entspannungsgase durch eine am oberen Adsorberteil angeschlossene Rohrleitung in der gleichen Richtung durch den Adsorber gehen wie die Behandlungsgase während der Beladung.

Nach diesem Verfahren wird z. B. gereinigtes Kokereigas, das unter einem Druck von 5 atü stand, durch einen mit Aktivkohle gefüllten Adsorber unter dem gegebenen Druck von 5 atü geleitet. Hierbei werden die Benzolkohlenwasserstoffe vollständig und Äthylen, Propan und Propylen zum größten Teil adsorbiert. Sobald Propylen im Austrittsgas auftritt, wird das Gas auf einen zweiten Adsorber umgeschaltet.

Nimmt man nun die Entspannung gemäß der früheren Arbeitsweise vor, so erhält man bei einem Kohleinhalt des Adsorbers von 1000 kg 40 cbm Gas, welches einen Gehalt an hochwertigen Kohlenwasserstoffen (Propan, Propylen) von 30 Volumprozent aufweist. Dieses gibt bei der Kompression bei 30 atü 39 kg Flüssiggas.

Im Falle die Dampfentspannung in der Beladungsrichtung erfolgt, so erzielt der gleiche Adsorber 44 cbm Gas mit einem Gehalt an hochwertigen Kohlenwasserstoffen von 33 Volumprozent, die bei der Kompression bei 30 atü 45 kg Flüssiggas ergeben.

Die von der Metallgesellschaft A. G.[11]) früher vorgeschlagene Austreibung der von einem aktiven Stoff aufgenommenen Dämpfe durch die im Adsorber selbst kondensierten Lösungsmittel läßt sich dann nicht durchführen, wenn die Adsorber mit in das Adsorbens eingebetteten Heizsystemen ausgerüstet sind. Durch diese indirekte Beheizung der Adsorbensschicht wird eine genaue Temperaturregelung des aktiven Stoffes, so daß eine Kondensation des Lösungsmittels im unteren Teil des Adsorbers erfolgt, unmöglich gemacht.

Ein solcher Extraktionseffekt des kondensierten Lösungsmittels läßt sich nach W. Herbert[12]) aber erzielen, wenn man das im Adsorptionsmittel eingebettete Heizsystem nicht bis zur untersten Adsorptionsmittelauflage, sondern so durchführt, daß das Heizsystem in einem genügenden Abstand von dieser, etwa 20 cm oder mehr, darüber endigt.

C. Entfärbung von Lösungen.

a) Entfärbung von Zuckerlösungen. Die an sich bekannte gleichzeitige Verwendung von Aktivkohle mit Wasserstoffsuperoxyd zur Entfärbung von Zuckerlösungen wurde bisher, um Zersetzungen des Zuckers zu vermeiden, bei Raumtemperatur vorgenommen. Zur Erzielung des gewünschten Entfärbungseffektes ist bei dieser Temperatur aber ein Zeitaufwand von etwa 5 bis 6 Stunden notwendig. Dieser erhebliche Zeitaufwand verhinderte aber bisher die gleichzeitige Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Aktivkohle.

E. Scheller[13]) hat nun gefunden, daß man Zuckerlösungen durch gleichzeitige Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und oberflächenaktive Stoffe, wie Aktivkohle, Knochenkohle, Kieselsäuregel usw. in kurzer Zeit entfärben kann, wenn man bei erhöhter Temperatur arbeitet. Hierzu wird der Zuckersaft bei höherer Temperatur, z. B. bei etwa 60 bis 90°, durch ein einen oberflächenaktiven Stoff enthaltendes Filter, z. B. ein Kohlefilter, geleitet, mit der Maßgabe, daß dem Zuckersaft vor Eintritt in das Filter geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd zugegeben werden. Man kann auf diese Weise Rohr-, Rüben-, Holzzucker- und dgl. Säfte reinigen. Es kann dabei sowohl Dünnsaft als auch Dicksaft entfärbt werden. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds wird zweckmäßig so bemessen, daß das Wasserstoffsuperoxyd nach dem Austritt aus dem Kohlefilter verbraucht ist. Der Gehalt kann z. B. zwischen 0,1 und 0,15 vom Gewicht des Saftes der zu entfärbenden Lösung an 30proz. Wasserstoffsuperoxyd liegen.

Bei der Entfärbung von Säften in der Stärkezuckerindustrie verfährt man z. B. folgendermaßen: Der von den Dünnsaftpressen mit etwa 70° kommende eingedickte Saft der Stärkezuckersyrupfabrikation wird vor dem Eintritt in das zweite Knochenkohle-

[8]) DRP. 647705, Carbo-Norit-Union-Verwaltungs-G. m. b. H.

[9]) DRP. 643217, Deutsche Gold- & Silberscheideanstalt vorm. E. Rössler.

[10]) DRP. 645680, Carbo-Norit-Union-Verwaltungs G. m. b. H.

[11]) DRP. 577318, Metallgesellschaft A. G., siehe F. Krczil, Kolloid-Z. 66, 378 (1934).

[12]) DRP. 640212, Carbo-Norit-Verwaltungs-G. m. b. H.

[13]) DRP. 634892, Deutsche Gold- & Silber-Scheideanstalt vorm. E. Rössler.

filter mit 0,1 bis 0,15 Proz., vom Gewicht des Saftes, an 30proz. Wasserstoffsuperoxyd in konstanter Menge versetzt. Die Wirksamkeit des Knochenkohlefilters wird dadurch auf das 2- bis 3fache gesteigert, bevor eine Regeneration notwendig ist.

In gleicher Weise kann man den von den Filterpressen kommenden Rohsaft vor Eintritt in das 1. Kohlefilter mit geringen Mengen Wasserstoffsuperoxyd versetzen. Man verfährt dann so, daß der ganze erforderliche Wasserstoffsuperoxydaufwand derart auf das erste und zweite Knochenkohlefilter verteilt wird, daß die beiden Filter etwa zur gleichen Zeit erschöpft werden.

Die gleichzeitige Anwendung von Kohle und Wasserstoffsuperoxyd in der Rübenzuckerindustrie kann in folgender Weise erfolgen: Rohzuckersaft von etwa 70 Proz. Trockengehalt wird bei 70 bis 90° mit geringen Mengen an 30proz. Wasserstoffsuperoxyd, etwa 0,1 bis 0,15 vom Gewicht des Rohsaftes, unter gleichzeitiger Anwendung von gasaktivierter Kohle versetzt, wobei die Einwirkungsdauer z. B. 15 Minuten beträgt.

Bei Anwendung von 0,5 Proz. aktiver Kohle und 0,1 Proz. 30proz. Wasserstoffsuperoxyd wird eine bessere Entfärbung erzielt als mit 2 Proz. Kohle ohne Zusatz.

Bei Anwendung von 0,5 Proz. Kohle gleichzeitig mit 0,05 Proz. Wasserstoffsuperoxyd ist die Entfärbungswirkung ungefähr die gleiche wie bei Anwendung von 2 Proz. Kohle allein.

b) Weinbehandlung. Von technischen Adsorptionsstoffen hat man in der Kellerwirtschaft bisher Kohle oder spanische Erde zur Entfernung unerwünschter Geschmack-, Geruch- oder Farbstoffe verwendet.

Von A. Bohne[14]) wurde nun in letzter Zeit festgestellt, daß man technische Adsorptionsstoffe zur Entfernung von Kupfer, Arsen oder Blei aus Wein oder Most verwenden kann.

Zur Entfernung dieser Metalle aus Wein und Most hat man bisher den Wein mit Schwefelwasserstoff bzw. Alkalisulfiden behandelt. Hierbei wird aber eine restlose Entfernung vor allem des Arsens nicht erreicht, weil die gebildeten Arsensulfide kolloid vorliegen und infolgedessen nicht abfiltriert werden können.

Nach dem von A. Bohne entwickelten Schönungsverfahren werden diese Getränke zunächst mit Schwefelwasserstoff behandelt und die hierbei kolloid in Lösung bleibenden Sulfide anschließend durch aktive Stoffe entgegengesetzter elektrischer Ladung entfernt. Als geeignete aktive Stoffe kommen Tonerdegel oder aktive Kohle in Betracht.

Nach diesem Verfahren werden z. B. 2,75 Liter eines Moselweines, der im Liter 24 mg Arsen, 24 mg Kupfer und 9 mg Eisen enthält, mit 0,8 g Natriumsulfid versetzt und dann 2 Tage stehengelassen. Der abgeschiedene braunschwarze Niederschlag wird abgetrennt und der noch schwach trübe Wein mit einer Mischung von 1 g Ferrihydroxyd, 1 g Tonerdegel und 1 g aktiver Kohle durchgerührt und nach dreistündigem Stehen blank filtriert. Der so behandelte Wein zeigt bei der Analyse kein Arsen, weniger als 0,5 mg Kupfer und 10 mg Eisen.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit haben technische Adsorptionsstoffe, wie Aktivkohle, Kieselgel oder Tonerdegel in der Kellerwirtschaft zum Schwefeln von Wein oder Fässern gefunden. Nach F. W. Stauf und H. E. Haas[15]) läßt sich das bisher in umständlicher Weise durchgeführte Schwefeln von Wein oder Fässern in einfacher und bequemer Weise durchführen, wenn man in den zu schwefelnden Wein oder in das Faß geformte und mit Schwefeldioxyd beladene oberflächenaktive Stoffe einträgt.

Diese aktiven Stoffe können entweder vor oder nach der Beladung mit Schwefeldioxyd geformt werden. Neben geformten aktiven Stoffen können auch solche in Pulverform zur Anwendung kommen, wenn man erstere in poröse Behälter einträgt.

Solche mit Schwefeldioxyd beladene aktive Stoffe geben ersteres ab, ohne den Wein zu entfärben oder diesem seine Geschmackstoffe zu entziehen.

Will man z. B. 600 Liter Wein so schwefeln, daß dem Liter 50 mg Schwefeldioxyd zukommen, so bringt man in einem porösen Leinwandsäckchen aktive Kohle, die 33 g Schwefeldioxyd enthält, in den Wein. Das die Form bildende Säckchen wird beschwert an einem Bindfaden in den Wein eingehängt und 24 Stunden darin belassen. Nach dieser Zeit sind 25 g Schwefeldioxyd an den Wein abgegeben worden.

Sollen dem Liter nur 25 mg zukommen, so genügen 10 Stunden.

In ähnlicher Weise wird auch das Schwefeln von leeren Fässern durchgeführt, wobei eine Vergasung des Schwefeldioxyds aus der aktiven Masse erfolgt und durch Lösen in der an den Faßwänden haftenden Feuchtigkeit das Schwefeln bewirkt.

D. Trennung und Anreicherung von gelösten Stoffen.

Von den Methoden, welche unter Ausnützung des auswählenden Adsorptionsvermögens aktiver Stoffe die Abtrennung, Gewinnung oder Anreicherung einzelner Bestandteile aus einem Stoffgemisch ermöglichen, hat in den letzten Jahren die sogenannte chromatographische Adsorptionsmethode große Bedeutung erlangt.

Diese seit etwa 8 Jahren in der organischen bzw. Enzymchemie und kürzlich auch in der anorganischen Chemie eingeführte analytische Hilfsmethode findet neuerdings auch in der Adsorptionstechnik Eingang zur Anreicherung, Trennung und Gewinnung wertvoller Bestandteile aus Lösungsgemischen.

Von R. Kuhn und R. Ströbele[16]) wurde diese chromatographische Trennmethode zur Abtrennung der bei der Einwirkung von Zucker auf Orthoaniline erhaltenen N-Glukoside von den unveränderten Ausgangsstoffen benützt.

Nach Angaben dieser Forscher werden 10 Gewichtsteile 4,5-Dimethyl-1-amino-2-nitrobenzol in 200 Gewichtsteilen absol. Alkohol mit Zucker 6 Stunden lang im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die rotbraune Lösung an Tonerdegel chromatographiert. Nach dem Nachwaschen mit absol. Alkohol befindet sich das nicht umgesetzte Nitroxylidin quantitativ im Filtrat, während sich das Kondensationsprodukt als gelbe Zone in der Mitte des Chromatogramms befindet. Diese Zone wird nun mit 80proz. Methanol eluiert, bis die ablaufende Lösung nur schwach gelb gefärbt ist. Im Chromatogramm befindet sich nach dieser Elution noch die Hauptmenge des nicht umgesetzten Zuckers. Dieser läßt sich durch wiederholtes Auswaschen mit 20proz. Methanol entfernen.

[14]) DRP. 647663, I. G. Farbenindustrie A. G.

[15]) DRP. 649881, I. G. Farbenindustrie A. G.

[16]) DRP. 642148, I. G. Farbenindustrie A. G.

Mit Hilfe des auswählenden Adsorptionsvermögens aktiver Stoffe, wie Aktivkohle, Kieselgur, Kieselgel, Bleicherde, Silikate und Tonerdegel, gelingt auch die Anreicherung des Gelbhormons aus dessen unreinen Lösungen[17]).

Eine solche Anreicherung erzielt man, wenn man Lösungen, insbesondere rohe oder vorgereinigte Extrakte des Gelbkörpers in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln mit einem der vorgenannten Adsorptionsstoffe behandelt und das Hormon anschließend aus dem Adsorbat mit organischen Lösungsmitteln auszieht.

Diese Anlagerung des Hormons an das Adsorbens kann dabei nach der Schüttelmethode oder der chromatographischen Methode erfolgen. Im ersten Falle wird die Lösung mit dem Adsorbens geschüttelt, im zweiten Falle führt man die Lösung durch eine Säule des Adsorbens und zieht die einzelnen Adsorbensschichten gesondert aus.

Nach diesem Verfahren werden z. B. 15 g eines gereinigten Auszuges aus Gelbkörper in 450 ccm getrocknetem Petroläther gelöst. Diese Lösung saugt man langsam durch eine mit Petroläther benetzte Säule von Fullererde. Hieraus wäscht man mit der gleichen Menge des Lösungsmittels nach. Das Filtrat ergibt eingedampft eine große Menge eines hellen, jedoch unwirksamen Öles. Das Adsorbat zieht man schichtenweise in der Wärme kurz aus, saugt jeweils ab, wäscht nach, zieht die einzelnen Rückstände nochmals auf gleiche Weise aus und vertreibt aus den erhaltenen Filtraten das Lösungsmittel. Das aus den oberen Schichten gewonnene Präparat enthält die Gesamtmenge des Gelbkörperhormons des verwendeten Extraktes in Form einer stearinartigen Substanz.

In ähnlicher Weise läßt sich nach Feststellungen der gleichen Firma[18]) ein die männliche Sexualhormonwirkung steigender Aktivator dadurch gewinnen, daß man Lösungen dieses Aktivators, insbesondere auch rohe oder vorgereinigte Extrakte aus tierischen Organen, menschlichen oder tierischen Körperflüssigkeiten oder pflanzlichem Material in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln mit einen oder mit mehreren aktiven Stoffen, wie z. B. Aktivkohle, Natur- oder Aktiverde, behandelt und den Aktivator aus dem Adsorbat mit organischen Lösungsmitteln auszieht.

E. Verwendung aktiver Stoffe als Speicher und Träger.

a) Speicher für Desinfektionsmittel. Ein als Speicher von leicht löslichen Paraformaldehydpräparaten dienendes Kieselsäuregel läßt sich darstellen[19]), wenn man eine wässerige Formaldehydlösung mit der Lösung eines Silikats unter solchen Bedingungen vermischt, daß ein Gel entsteht, welches eine homogene Mischung von Paraform und Kieselgel darstellt.

Vorzugsweise wird eine Lösung eines Alkalisilikats mit einer Formaldehydlösung in solchen Verhältnissen schnell verrührt, daß die Formaldehydanreicherung groß genug ist, um die Bildung eines Kieselgels zu veranlassen und gleichzeitig selbst zu polymerisieren. Die Bildung des Gels kann, besonders wenn die Silikatlösung stark alkalisch ist, durch Zusatz einer Säure beschleunigt werden. In diesen Fällen wird zweckmäßig die Säure vor dem Mischen der Silikatlösung der Formaldehydlösung zugesetzt. Das erhaltene Gel wird dann durch Trocknen im Luftstrom oder im Vakuum bei Temperaturen unterhalb 70° getrocknet.

Bei der Darstellung eines solchen Kieselgel-Paraformaldehydpräparates werden zu 800 g einer 44,2-proz. Formaldehydlösung 5 ccm angereicherte Salzsäure und 47,5 g einer Natriumsilikatlösung (d = 1,3) von der angenäherten Formel $Na_2O \cdot 3{,}97\ SiO_2$, die mit 37,5 g Wasser verdünnt wurde, unter schnellem Rühren bei etwa 25° zugefügt. In etwa 2 Minuten bildet sich ein durchsichtiges Gel, das nach einstündigem Stehen infolge der Polymerisation des Formaldehyds trübe wird. Das trübe Gel enthält 39,6 Proz. Formaldehyd. Nach dem Trocknen des Gels bei Zimmertemperatur erhält man ein Produkt von 276,8 g, das 87,7 Proz. Formaldehyd enthält.

b) Träger für Schädlingsbekämpfungsmittel. Das von S. Mehl[20]) zur Bekämpfung der Wühlmaus vorgeschlagene Dichloräthylen wird allein oder im Gemisch mit höher siedenden Chlorkohlenwasserstoffen auf aufsaugfähigen aktiven Stoffen, wie poröse Kohle, Kieselgur oder Bolus, in die Baue der Wühlmäuse eingefüllt.

[17]) DRP. 652029, Ges. f. chem. Industrie in Basel.
[18]) DRP. 654394, Ges. f. chem. Industrie in Basel.
[19]) DRP. 648398, E. I. du Pont de Nemours & Comp. Inc.
[20]) DRP. 652458, Bayrische Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz.

Druckfehlerberichtigung

zur Arbeit: Erich Hoffmann, Herstellung, Eigenschaften und Korngrößebestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits in Kolloid-Z. **82**, 351 (1938).

Seite 351: In den Gleichungen 1—3 ist der Faktor σ zu streichen. Ebenso in allen aus diesen Gleichungen abgeleiteten Formeln. Gleichung 4 $v = l/t$ lies $v = h/t$.

Seite 352: In der Formel $c_t = \int_0^{r_t} \frac{4}{3} r^3 \pi \sigma N(r)\, dr$

bedeutet σ das spez. Gewicht, $N(r)\,dr$ bedeutet die Anzahl der Teilchen, deren Radius zwischen r und $r + dr$ liegt.

Seite 354 linke Spalte $G = \frac{\sigma - \sigma_{fl.}}{1 - 1/D}$ lies $G = \frac{\sigma - \sigma_{fl.}}{1 - \sigma_{fl.}/D}$,

rechte Spalte 25. Zeile von unten $r < \sqrt{\frac{9\,h\,\eta}{2(D_1 - D_2) g t_1}}$

lies $r > \sqrt{\frac{9\,h\,\eta}{2(D_1 - D_2) g t_1}}$.

Seite 355 rechte Spalte $k_1 = \frac{2}{9} \frac{(D_1 - D_2) r^2 w^2 g}{\eta}$ lies

$k_1 = \frac{2\,(D_1 - D_2)\, r^2\, w^2}{9\,\eta}$.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 II. Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juli 1938

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Mai-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Cheesman, D. J., B. Sc., A. R. C. S., Assistent, London S.W. 7, Imperial College of Science and Technology, Department of Chemistry.

Harders, Dr. Marianne, Darmstadt, Inst. f. Zellstoff- und Papierchemie an der Techn. Hochschule.

Kauko, Prof. Dr. Y., Helsinki, Helsingin Yliopisto, Propedeuttis Kemiallinen laitos, Meritullink. 3.

King, Alexander, M. Sc., A. R. C. S., D. J. C., London S.W. 7, Imperial College of Science and Technology, Department of Chemistry.

Machu, Dozent Dr. ing. Willibald, Wien II, Feuerbachstr. 8/9.

Otto, Dr. Ing. Gerhard, Ludwigshafen a. Rh., Berthold-Schwarz-Str. 10.

Välkkilä, Phil. Mag. Y., Helsinki, Helsingin Yliopisto, Propedeuttis Kemiallinen laitos, Meritullink. 3.

Tagesnachrichten

Bayreuth. Anläßlich der Reichsarbeitstagung der deutschen Chemiker wurden verliehen: Prof. Dr., Dr.-Ing. e. h. P. Duden die Ehrenmitgliedschaft des V. d. Ch. — Dr. E. Dane, München, der Carl Duisberg-Gedächtnispreis. — Prof. Dr. K. Alder, Leverkusen, die Emil-Fischer-Denkmünze. — Prof. Dr.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

E. Zintl, Darmstadt, die Liebig-Denkmünze des V. d. Ch.

Berlin. Der Führer der deutschen Technik, Hauptamtsleiter und Generalinspektor Prof. Dr.-Ing. F. Todt, Reichswalter des NSBDT., hat anläßlich der 76. Hauptversammlung des VDI. in Stuttgart die Wahl zum Vorsitzenden des VDI. angenommen.

Der Welt-Erdöl-Kongreß 1940 wird in Berlin stattfinden. Die Deutsche Gesellschaft für Mineralölforschung wird die Vorarbeiten sofort aufnehmen.

Geh. Reg.-Rat Dr. D. Holde, emer. Prof. der organ. Chemie an der Technischen Hochschule Berlin, ist im Alter von 74 Jahren verstorben.

Prof. Dr. L. Ubbelohde, Berlin-Charlottenburg, wurde die Ehrenmitgliedschaft der Rumänischen Akademie der Wissenschaften verliehen.

Bonn. Hon.-Prof. Dr. W. Schulemann, Bonn, wurde zum o. Prof. ernannt. Gleichzeitig wurde ihm der Lehrstuhl für Pharmakologie in der medizinischen Fakultät der Universität Bonn übertragen.

Erlangen. Dr. O. Schulz, früher Prof. für Physiologie und physiologische Chemie an der Universität Erlangen, beging am 16. Juni 1938 seinen 80. Geburtstag.

Göttingen. Zu Korrespondierenden Mitgliedern der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften wurden gewählt: In der Mathematisch-Physikalischen Klasse: Prof. Dr. H. G. Grimm, Ludwigshafen; Prof. Dr. F. Körber, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf; Prof. Dr. A. Butenandt, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie, Berlin-Dahlem; Prof. Dr. L. Birckenbach, Direktor des Chemischen Instituts der Bergakademie, Clausthal.

Göttingen. Dr. habil. H. Lettré wurde die Dozentur für Chemie (Organische Chemie und Biochemie) in der Mathematisch-Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Göttingen erteilt.

Halle a. d. S. Prof. Dr. H. Leuchs, Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Universität Berlin, wurde zum Mitglied der Leopold.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Heidelberg. Prof. Dr. R. Kuhn, Direktor des KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft ernannt.

Karlsruhe i. B. Prof. Dr. K. Bunte, Vorstand des Gasinstituts an der Technischen Hochschule Karlsruhe, beging am 15. Juni 1938 seinen 60. Geburtstag.

Königsberg. Dozent Dr. Gonell, Königsberg, wurde zum Direktor der von ihm aufgebauten Werkstoffprüfstelle, die in „Werkstoffprüfamt der Provinz Ostpreußen" umgewandelt wurde, ernannt.

Kopenhagen. Das Carlsberg-Laboratorium ließ seinen 22. Rechenschaftsbericht (1938) als Jubiläumsausgabe zum 70. Geburtstag von Prof. Dr. S. P. L. Sörensen erscheinen. Darin wird von Fachleuten über meist biologische Themen berichtet.

Leipzig. Geheimrat Prof. Dr. Max Le Blanc, emer. o. Prof. für physikalische Chemie, beging am 3. Juli 1938 sein goldenes Doktorjubiläum.

Radiumbad Oberschlema. Hier wird ein Radium-Forschungsinstitut errichtet, als Außenstelle des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biophysik. Leitung: Prof. Dr. B. Rajewsky, Frankfurt a. M.

Upsala. A. Tiselius erhielt eine Professur für Biochemie an der Universität Upsala.

Soeben erschien:

Kolloidchemie des Protoplasmas

Von

Dr. W. W. Lepeschkin

früher o. ö. Professor an der Universität Kasan, jetzt Professor am Physiologischen Institut der Universität Wien

Zweite, erweiterte und vollständig umgearbeitete Auflage

XII und 244 Seiten, mit 29 Abbildungen. Preis RM 18.—, in Leinen geb. RM 19.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 47)

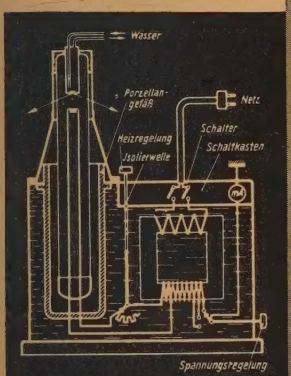
Aus dem Inhalt (Hauptkapitel): Einleitung. — Erster Teil: Allgemeine Kolloidchemie der lebenden Materie. — I. Vorbemerkungen. — II. Der Aggregatzustand der lebenden Materie. — III. Allgemeiner kolloidchemischer Bau der lebenden Materie. — IV. Zustandsänderungen des kolloiden Systems der lebenden Materie. — Zweiter Teil: Spezielle Kolloidchemie der lebenden Materie. — I. Chemische Zusammensetzung der Intermizellarphase der lebenden Materie. — II. Veränderungen des dispersen Systems der lebenden Materie unter natürlichen Bedingungen. — III. Veränderungen des kolloiden Systems der lebenden Materie bei der Zell-Nekrobiose und Beschädigung. — IV. Tiefgreifende Veränderungen und Zerstörung des dispersen Systems der lebenden Materie, hervorgerufen durch äußere Eingriffe. —

Die Kolloidchemie des Protoplasmas als eine Grundlage der Zellphysiologie ist für das tiefere Verständnis der Probleme der Physiologie, Pharmakologie, Histologie, Bakteriologie, Desinfektionslehre und der Medizin im weiteren Sinne von größter Wichtigkeit. Der Verfasser, der das ganze Gebiet maßgeblich gefördert hat, gibt in knapper und klarer Form eine nahezu erschöpfende Übersicht unserer heutigen Kenntnisse über kolloidchemische Eigenschaften der lebenden Materie.

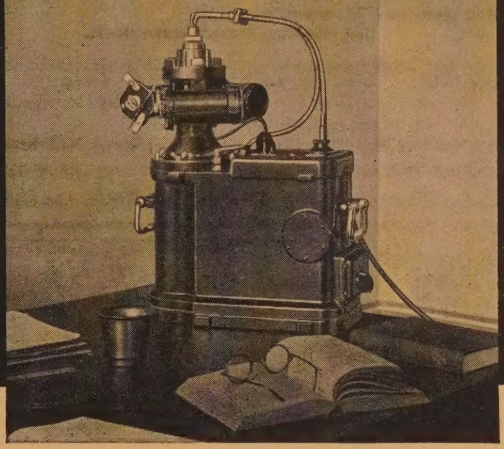
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

SIEMENS
MESSTECHNIK

KLEIN-
RÖNTGENAPPARAT
für Feinstruktur-Untersuchung



Schematische Schnittzeichnung und Schaltung



Einfache, gefahrlose Bedienung, vollkommener Hochspannungs- und Strahlenschutz. Große Dauerleistung (max. 45 kV bei 17 mA). Wirtschaftliches Arbeiten durch gleichzeitige Belichtung von 3 Aufnahmen. Vielseitige Verwendbarkeit, bequemer Anschluß, niedriger Preis.

SIEMENS & HALSKE AG
WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87
Wegelystraße 1

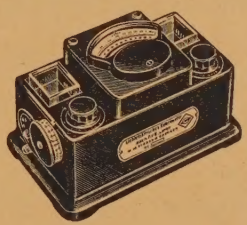
Telegramm-adresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration
Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant
Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.
Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.
Filtrierkerzen — Ballonfilter
Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

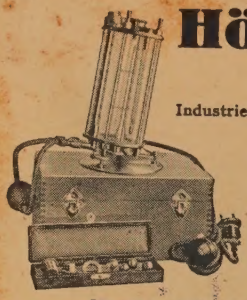
Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE
DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Bibliothek Stacks

Höppler-Viskosimeter



Industriemodell

D. R. P.

Präzisionsmodell

Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

den grössten Messumfang und die höchste Messgenauigkeit.

Messbereich: 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

Messgenauigkeit: ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Messergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).

Temperaturbereich: von −30° bis +100 bzw. 150° C.

Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden Abteilung Apparatebau.

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Rost-Schutz

Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.

Einbanddecken

für den **Band 82/83** der Kolloid-Zeitschrift sowie für frühere Bände sind noch lieferbar und zum Preise von RM 2.– (zuzügl. Porto) durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** zu beziehen

Soeben erschien:

Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik

Von Prof. Dr. **K. Zeiger**

Abteilungsvorsteher am Anatomischen Institut der Albertus-Universität in Königsberg

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 48)

XII, 202 Seiten. 1938 Preis RM 14.—, in Leinen geb. RM 15.—

Aus dem Inhalt (Hauptkapitel): I. Einführung. Abgrenzung des Gebietes. — II. Fixation und Nachbehandlung. — III. Das Wesen des Färbevorganges. — IV. Färbung fixierter Präparate. — V. Metallimprägnationen. — VI. Zur histochemischen Methodik. — VII. Vitale Färbung.

Von sachkundiger Seite wird hier in knapper und klarer Darstellung ein Querschnitt unseres heutigen Wissens über die physikochemischen Grundlagen der zytologischen und histologischen Untersuchungsverfahren einschließlich der vitalen Färbung gegeben. Im Vordergrund der Betrachtung steht neben den Problemen des Färbungsvorganges der kolloidchemische Charakter der mikrotechnischen Reaktionen, in deren Verlauf es zur Umbildung und Neubildung von Feinstrukturen kommt, und die Beantwortung der sich hieraus ergebenden Fragen.
Ein besonderer Vorzug des Buches ist die auf engem Raum gebrachte erstaunliche Fülle des Stoffes. Überaus zahlreiche Hinweise auf die einschlägige, bis in die jüngste Zeit berücksichtigte Weltliteratur weisen den Weg zur Durchdringung von Einzelfragen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Chemie-Literatur:

neu und alt in großer Auswahl:

Hugo Blanck, Chemiebuchhandlung,
Berlin-Charlottenburg 2, Knesebeckstraße 94
Spezialkataloge gratis!

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassovermittlung
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassovermittlung zugelassen!)

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, bei über Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Auflage.